

GRUP DE FÍSICA DE LES RADIACIONS



Caracterització radiològica i dosimètrica ambiental d'una planta de producció de fosfat bicàlcic

Projecte de Fi de Carrera de Ciències Ambientals
(2011-2012)

Dani Mulas Capuz

Dirigit per: Jordi Garcia-Orellana

Núria Casacuberta

Bellaterra, 3 de Setembre de 2012

Agraïments

Sense la col·laboració del director del projecte, el Dr. Jordi Garcia-Orellana i la codirectora del projecte la Dr. Núria Casacuberta aquest no hauria estat possible. M'han orientat en tot moment i sempre m'han contestat tots els dubtes que m'han sorgit de forma ràpida i eficient. Gràcies per la vostra col·laboració constant, en especial durant el més d'Agost. A la Núria també li vull agrair la formació que m'ha proporcionat de processos experimentals i l'ajuda proporcionada per a elaborar els càlculs del projecte, les quantificacions i un llarg etcètera. Gràcies de veritat.

També agrair al Joan Manel tota l'ajuda proporcionada en moments de dubte al laboratori i les ajudes que m'ha proporcionat per a recercar documents i material al laboratori. També al Dr. Pere Masqué que em va posar en contacte amb el departament de Física de les Radiacions i les seves vies de treball i al Valentí que m'ha donat un cop de mà sovint obrint-me i tancant-me el laboratori i amb el tractament dels sòlids. A la Vicky per la seva col·laboració i formació en temes de Radó i en general a tot al Grup de Física de les Radiacions de la Universitat Autònoma de Barcelona.

A en Jordi Duch li vull agrair la seva col·laboració en la elaboració del mapa i que sempre l'he trobat quan m'ha fet falta. Ha utilitzat top tipus de mecanismes per a que no tingués cap problema per entendre els passos a seguir !

L'Héctor d'Ercros S.A. m'ha fet arribar tota la informació de la planta necessària per aquest projecte i ha col·laborat donant totes les facilitats possibles a les campanyes de mostreig que s'han realitzar a Flix.

També vull nombrar als meus companys de viatge en el projecte, Nil, Marina, Joan i Gerard amb els que ens em fet costat en els moments difícils. Per últim vull nombrar al Vincent i al Juls que m'han animat en els moments de més esforç i a l'Anais que sempre l'he trobat quan m'ha fet falta.

Resum

La producció de fosfat bicàlcic es troben inclosa dins la llista d'indústries classificades com a NORM a Euratom 29/96. L'objectiu del present treball és l'estudi de les concentracions específiques i fluxos i la seva variabilitat en el temps de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po a les entrades i sortides del procés productiu. També s'han classificat les àrees de la planta i els treballadors en funció del risc radiològic i s'han proposat mesures de protecció radiològica. Els resultats mostren que la roca fosfòrica té una activitat específica alta de el ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en equilibri secular ($1500\text{-}2000\text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) però que a les sortides del procés es l'equilibri secular és desvirtua. L'únic balanç de fluxos deficitari és el del ^{226}Ra , que s'acumula a la planta. La distribució de la dosi a la planta es concentra en en la zona dels reactors i de les canonades dels tancs de decantació pel que respecta dosi per irradiació externa i en la zona de mòlta, la zona d'empaquetatge i la zona de descàrrega pel que respecta dosi per inhalació. Es proposa una senyalització de les zones, una neteja i substitució dels materials antics de les instal·lacions així com la vigilància radiològica del personal de manteniment.

Abstract

The production of dicalcium phosphate are included in the list of industries classified as NORM in Euratom 29/96. The aim of this study is to determine the concentrations of specific flows and their variability over time of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the inputs and outputs of the production process. Also classified areas of the plant and the workers according to the radiological risk and radiation protection measures have been proposed. The results show that the rock phosphate has a high specific activity of the ^{226}Ra , ^{210}Po and ^{210}Pb in secular equilibrium ($1500\text{-}2000\text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$) but the outputs of the process will distort the secular equilibrium. The only shortfall is the flow balance of ^{226}Ra , which accumulates in the process. The distribution of the dose in the plant concentrates on the area of reactor tanks and slop pipes as regards external irradiation dose and the grinding zone, the area of packaging and loading area so respects dose inhaled. We propose a signaling areas, cleaning and replacement of old equipment in the facilities and radiological safety of the maintenance staff.

Índex

Agraïments

Resum

1	Introducció.....	9
1.1	Indústria NORM.....	9
1.1.1	Concepte de NORM.....	9
1.1.2	Indústries classificades com a NORM.....	10
1.1.3	Legislació nacional i Europea.....	11
1.2	La indústria del fosfat.....	12
1.2.1	La producció de fosfat bicàlcic.....	13
1.2.2	Ús del fosfat bicàlcic.....	14
2	Objectius.....	15
3	Descripció de la zona d'estudi.....	16
3.1	Descripció de la planta.....	17
3.2	Descripció del procés de producció de la planta de Flix.....	18
3.3	Fluxos de massa i d'altres components.....	19
4	Metodologia.....	21
4.1	Mostreig.....	21
4.2	Determinació de ^{226}Ra	23
4.2.1	Pretractament de mostres.....	24
4.2.2	Anàlisi del espectre i quantificació de l'activitat.....	24
4.3	Determinació de l'activitat de ^{210}Pb i ^{210}Po	26
4.3.1	Pretractament de mostres.....	26
4.3.2	Procediment analític.....	26
4.3.3	Anàlisi del espectre i quantificació de l'activitat.....	27
4.4	Càlcul dels fluxos de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po dins la planta de fosfat bicàlcic.....	29
4.5	Mesures de dosi efectiva per irradiació externa.....	30
4.6	Mapa de distribució de dosi efectiva per irradiació externa.....	31
4.7	Estudi de la dosimetria als treballadors.....	31
4.7.1	Quantificació de la dosi específica per irradiació externa.....	32
4.7.2	Quantificació de la dosi específica compromesa per inhalació.....	33

4.7.3	Quantificació de la dosi específica de la neteja de digestors	34
5	Resultats i discussió.....	35
5.1	Caracterització radiològica en el procés de producció.....	35
5.1.1	Activitats específiques dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po al llarg de dos mesos en les entrades i sortides del procés industrial.....	35
5.1.2	Fluxos dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en el procés industrial.....	41
5.1.3	Conclusions	46
5.2	^{210}Pb i ^{210}Po atmosfèric	48
5.2.1	^{210}Pb i ^{210}Po en pols atmosfèrica	48
5.2.2	Conclusions	49
5.3	Estudi de la distribució de la dosi absorbida per irradiació externa	50
5.3.1	Taxes de dosi absorbida per irradiació externa i relació amb el ^{226}Ra	50
5.3.2	Difusió de la dosi efectiva per irradiació externa i classificació de les zones	51
5.3.3	Conclusions	52
5.4	Avaluació dosimètrica del treballador	53
5.4.1	Avaluació dosimètrica de l'operador de la planta	53
5.4.2	Avaluació dosimètrica de la neteja dels reactors.....	54
5.4.3	Conclusions	54
5.5	Proposta de mesures de protecció radiològica	56
5.5.1	Senyalització	56
5.5.2	Substitució de materials de la planta.....	57
5.5.3	Substitució de la roca fosfòrica	58
5.5.4	Operacions de manteniment	58
5.5.5	Conclusions	59
6	Conclusions i noves línies de treball.....	60
6.1	Noves línies de treball.....	61
7	Referències.....	63
8	Calendari.....	66
9	Cost.....	67
	Annex.....	68

1 Introducció

En aquest apartat es presenta la indústria NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), exposant el concepte de NORM i quina tipologia d'indústries es classifiquen com a tal. També s'exposa la legislació relacionada amb aquest tipus d'indústries a nivell europeu i espanyol.

En un segon punt també es descriu la indústria del fosfat, les diferents formes de produir fosfat bicàlcic i l'ús que se'n fa.

1.1 Indústria NORM

En aquest punt es descriu quin és el concepte exacte de NORM, quin és el seu origen i quines indústries es consideren NORM. També la legislació nacional i europea que afecta aquest tipus d'indústries.

1.1.1 Concepte de NORM

NORM es l'acrònim de materials radioactius naturals i es refereix als radionúclids que es produeixen naturalment en quantitats significatives a la terra (IAEA, 2004). Per tant aquesta definició englobaria tots els materials que superin certs nivells de radionúclids. Una altra visió de NORM que pot ajudar a definir els àmbits, classifica com a tals aquells materials que són designats per la llei nacional o per regulació dels òrgans competents, a un control regulat degut a la seva radioactivitat (IAEA, 2006b).

Molts d'aquests radionúclids que defineixen un material com a NORM són el ^{40}K i radionúclids de les cadenes de desintegració del ^{238}U (Figura 1) ^{232}Th i del ^{235}U . Els nivells orientatius definits per a considerar un material amb continguts de les cadenes del ^{238}U i del ^{232}Th és que superin concentracions de $1.000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i de $10.000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per al ^{40}K (IAEA, 2006a), encara que la classificació final com a material NORM depèn de la legislació de cada país.

En el present document s'han estudiat els radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po productes de desintegració del ^{238}U .

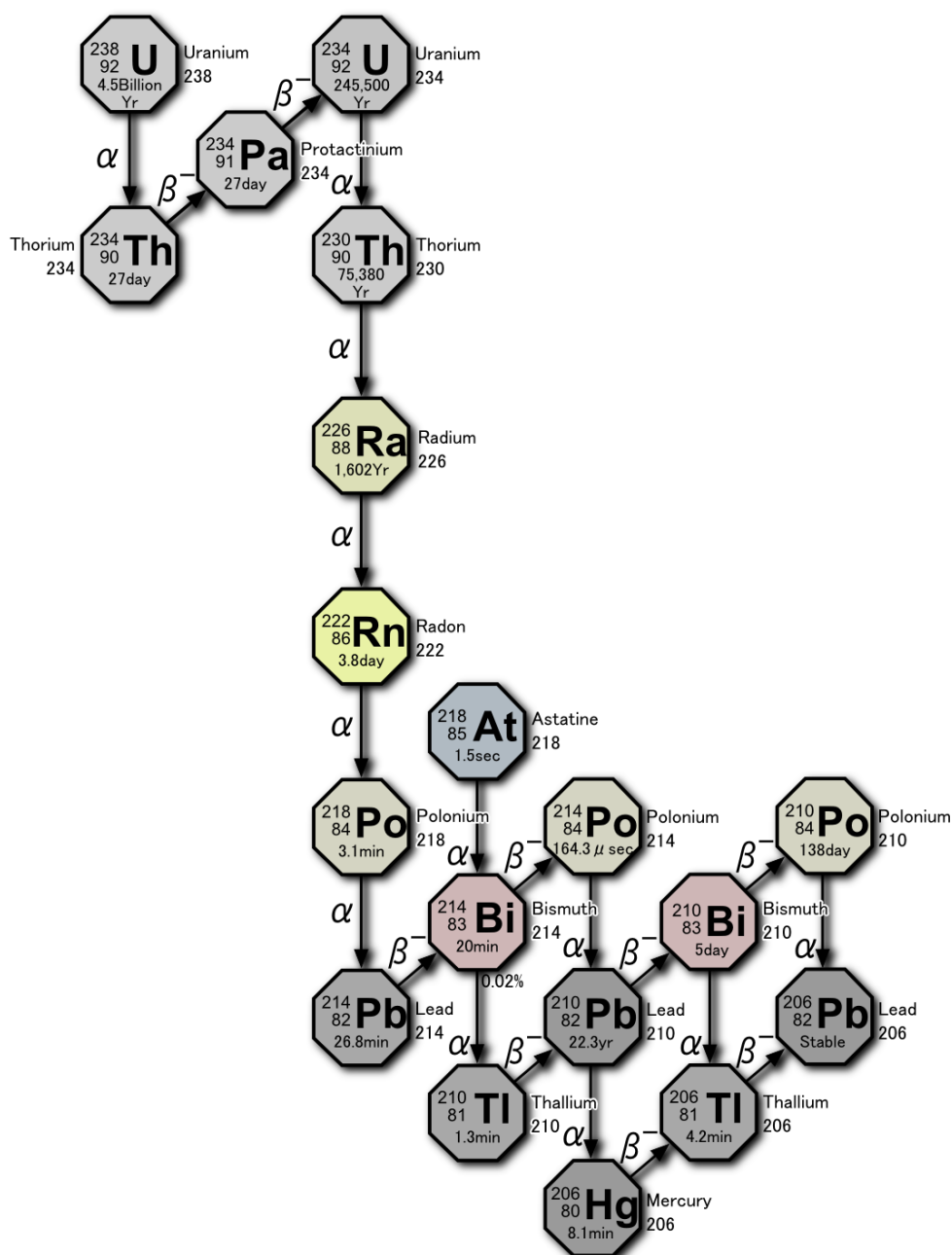


Figura 1.1 Cadena de desintegració del ^{238}U . Font: Casacuberta et. al (2011)

1.1.2 Indústries classificades com a NORM

Les indústries NORM són aquelles que en processos d'extracció o qualsevol altra operació que inclogui minerals o matèries primeres, existeixi la possibilitat de que la dosi efectiva augmenti a causa de la exposició als radionúclids naturals existents en el material a treballadors o membres del públic. Queden exclosos d'aquesta catalogació els materials del cicle nuclear (IAEA, 2006a). Els sectors industrials que es poden ser més susceptibles a estudiar les mesures de regulació són (IAEA, 2006,a)(IAEA, 2003):

- Extracció d'elements rars (Rare Earths Elements)
- Producció i ús del Th i els seus productes
- Producció de Niobi i Ferro-niobi
- Extracció de minerals que no siguin mineria del Urani
- Producció de petroli i gas
- Manufactura de pigments de TiO₂
- La indústria del fosfat*
- La indústria del zirconi i del òxid de zirconi
- Producció d'estany, coure, alumini, zinc, plom, ferro i acer
- Combustió de carbó
- Tractament d'aigües
- Producció calorífica de fòsfor
- Producció d'energia Geotèrmica
- Producció de ciment

*La planta estudiada en el present document pertany al sector de la indústria del fosfat

1.1.3 Legislació nacional i Europea

En matèria NORM la legislació està fonamentada en les directrius generals que marquen els grans organismes internacionals (UNSCEAR, ICPR, IAEA). Els documents orientatius d'aquests organismes internacionals s'han transposat en documents emesos per la Comunitat Europea de la Energia Atòmica (Euratom). En funció de les directrius d'aquesta s'ha legislat en matèria d'indústries NORM i també el Consell de Seguretat Nuclear ha elaborat una guia de seguretat i una instrucció desenvolupant la llei.

En primer lloc la Comissió Internacional de la Protecció Radiològica (ICPR) va publicar les recomanacions bàsiques de seguretat (ICPR-60) que ha estat recentment actualitzada (ICPR-103). En aquestes publicacions exposen els principis bàsics en els que s'ha de fonamentar la protecció radiològica. En funció d'aquestes recomanacions la IAEA va redactar els Estàndars Internacionals de Seguretat Bàsics per la Protecció davant de les Radiacions Ionitzants (OIEA 1996). En funció del que s'exposa en els

documents anteriors es va elaborar la Directiva 96/29 Euratom per la qual s'estableixen les normes bàsiques relatives a la protecció de la salut dels treballadors i de la població en front els riscos provinents de les radiacions ionitzants. En aquesta directiva s'especifica com a límit pels treballadors no exposats $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$.

Aquestes recomanacions i la directiva s'han integrat de forma molt difosa en el RD 783/2001. El RD 1439/2010 aborda de forma més exhaustiva els aspectes referents a la indústria NORM. El Centre de Seguretat Nuclear (CSN) com a òrgan competent ha desenvolupat el darrer real decret amb:

- La instrucció IS-33 sobre criteris radiològics per la protecció respecte a l'exposició natural: inclou una llista específica de indústries NORM que han de realitzar els estudis requerits pel RD 783/2001.

- Guia de seguretat del CSN , GS-11.02: es tracta de la guia a seguir per aquelles activitats en les que existeixin fonts naturals de radiació. Per tant és d'obligat compliment per a totes les indústries incloses en la IS-33 i per aquelles indústries que superin uns llindars especificats en el document.

La planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix podria quedar inclosa per la GS-11.02 on es xifra que a partir de $500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ^{238}U en equilibri secular per als seus descendents ha de complir amb la GS-11.02. La IS-33 si inclou part de la indústria del fosfat, però només aquelles instal·lacions relacionades amb la producció d'àcid fosfòric i fertilitzants fosfatats. Per tant les plantes de producció de fosfat bicàlcic quedarien excloses en un primer moment de l'àmbit de la IS-33.

1.2 La indústria del fosfat

La indústria del fosfat està vinculada a la fabricació de fertilitzants i suplementos alimentaris degut a que el fòsfor és un element nutritiu bàsic per animals i plantes. Es poden destacar en la indústria del fosfat la indústria del àcid fosfòric, la dels fertilitzants fosfatats i la del fosfat bicàlcic entre d'altres.

Es tracta d'una indústria amb tres plantes importants a Espanya la planta de Huelva, la segona més gran d'Europa en el seu àmbit, que produeix fertilitzants. Per altra banda trobem les plantes de Flix i Cartagena que produeixen fosfat bicàlcic (García-Talavera et al., 2010).

La indústria del fosfat utilitza roca fosfòrica com a matèria primera. No totes les roques fosfòriques tenen la mateixa activitat d' ^{238}U i la seva cadena de desintegració. En funció de les condicions de formació (sedimentaria o ígnia) varien les activitats. La roca fosfòrica d'origen sedimentari conté activitats més altes d' ^{238}U i els seus descendents en

equilibri secular que la roca fosfòrica ígnia (UNSCEAR, 1982). A la Taula 1.1 es mostra l'activitat de ^{238}U i ^{232}Th en roques fosfòriques de diferent origen.

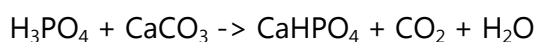
Taula 1.1 Activitats de ^{238}U i els seus descendents i de ^{232}Th en equilibri secular en diferents roques fosfòriques. Font: Casacuberta (2011)

Ubicació	Sedimentaria/Ígnia	^{238}U (Bq·kg ⁻¹)	^{232}Th (Bq·kg ⁻¹)
EEUU (Florida)	Sedimentaria	1300-1900	30-90
EEUU (Carolina del Sud)	Sedimentaria	4800	78
Marroc	Sedimentaria	1500-1700	10-200
Tanzania	Sedimentaria	5022	717
Rússia (Kola)	Ígnia	90	91
Brazil	Ígnia	114-880	204-753
Sudàfrica	Ígnia	100-200	483-564

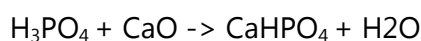
1.2.1 La producció de fosfat bicàlcic

En la indústria del fosfat bicàlcic hi trobem dues grans formes de produir-lo. Un mitjançant àcid fosfòric i una altra amb àcid clorhídric.

La ruta del àcid fosfòric consisteix en primer lloc en digerir el material amb àcid sulfúric. Després es barreja amb calç viva i/o carbonat de calci en condicions conegudes. Les reaccions principals són:

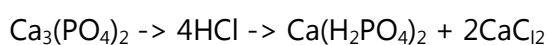


i/o

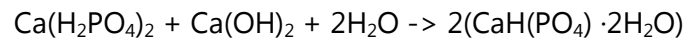
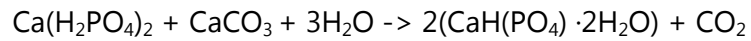


Es anomenada la ruta directa. Aquest procediment es fa servir a la planta de producció de fertilitzants de Fertiberia S.A. a l'estuari de Huelva. Degut a un augment de preus del l'àcid sulfúric als anys seixanta es va investigar en altres formes de produir fosfat bicàlcic. El Institut de la Mineria d'Israel (IMI) va idear un sistema de producció utilitzant àcid clorhídric. Aquest sistema de producció de fosfat bicàlcic es el que es fa servir a la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix (la planta estudiada en el present document) i es realitza en tres escales:

1- La Roca fosfòrica es digereix amb àcid clorhídric sota condicions controlades i es produeix fosfat monocàlcic:



2- El fosfat monocàlcic es precipita amb carbonat càlcic donant lloc a cristalls de fosfat dicàlcic:



3-Finalment es filtra i seca el fosfat bicàlcic

1.2.2 Ús del fosfat bicàlcic

El fosfat bicàlcic $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ és un suplement alimentari inorgànic que conté un 18% de fòsfor i entre un 25 i 30% de calci. Es tracta d'un suplement idoni per complementar la dieta orgànica dels animals domèstics. S'utilitza en les dietes de pollastres, porcs, vaques destinades a la producció de carn i de llet, ovelles i gall dindi (Auman and Baumann, 1982).

2 Objectius

L'objectiu general d'aquest treball és l'estudi dels fluxes de radioactivitat dins la planta de producció de fosfat bicàlcic, i la dosi que se'n deriva als seus treballadors. Per tal d'assolir aquest objectiu general, els objectius específics de l'estudi es divideixen en:

- 1) Caracterització radiològica del procés de producció del fosfat bicàlcic
- 2) Identificació de les zones d'exposició dels treballadors amb un risc radiològic major
- 3) Avaluació de la dosi als treballadors i proposta de mesures de protecció radiològica

En el capítol 1 del present document s'ha exposat el concepte *de Natural Occurring Radiactive Materials* (NORM) i la legislació actual que afecta a les indústries catalogades com a NORM. També s'ha descrit els diferents sectors de la indústria del fosfat, els diferents procediments que existeixen per a la producció de fosfat bicàlcic i els usos que té.

Per contextualitzar l'estudi s'ha descrit el complex industrial d'Ercros S.A. a Flix en el capítol 3, la planta de producció de fosfat bicàlcic i el procediment industrial pel qual a Flix es produeix el fosfat bicàlcic.

En el capítol 4 es descriuen les metodologies emprades per l'obtenció mostres, el seu pretractament i els processos d'anàlisi seguits per a la quantificació de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po .

Els resultats i discussió (capítol 5) inclou la caracterització radiològica del procés de producció amb un estudi durant vuit setmanes de les activitats i els fluxos a les entrades i sortides del procés. També s'ha estudiat amb més detall l'activitat de ^{226}Ra en aigües de la EDAR. S'ha estudiat la concentració de ^{210}Pb i ^{210}Po en els aerosols. Finalment, s'ha determinat la dosi externa i la dosi interna per inhalació avaluant-ne la rebuda pels operadors de planta i els operaris de manteniment.

A partir dels resultats obtinguts durant l'estudi de la planta s'han proposat mesures de protecció radiològica (capítol 5) i s'han elaborat les conclusions referents a tot el que s'ha inclòs dins del present estudi amb propostes de vies de treball en continuació del present estudi (capítol 6).

3 Descripció de la zona d'estudi

La planta de producció de fosfat bicàlcic del present estudi es troba al complex industrial propietat de l'empresa Ercros S.A a la població de Flix, a la ribera del Riu Ebre, concretament a l'alçada de l'embassament de Flix. L'activitat productiva de la factoria es centra en la fabricació a més a més del fosfat bicàlcic en clor, sosa i derivats del clor.



Figura 3.1. Mapa de situació de Flix. Font: Google Earth

Es tracta d'un conjunt de plantes que ocupen una àrea important del territori i que mouen força volum de persones i materials. Hi treballen directament al complex d'Ercros de Flix un total de 245 persones. Es produeixen unes 750.000 tones anuals de diferents components que es distribueixen a més de 1000 clients mitjançant 20.000 camions. A la planta hi arriba una línia de ferrocarril estatal RENFE i 720 trens hi surten amb productes cada any.

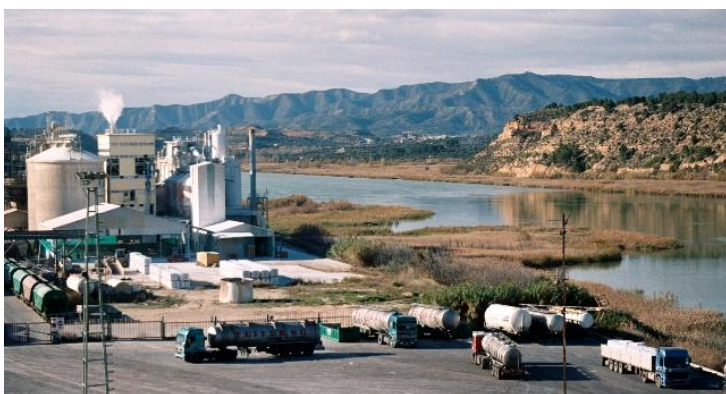


Figura 3.2. Vista del complex industrial d'Ercros a Flix amb el Riu Ebre al fons. Font: Societat catalana d'ordenació del territori

La primera planta més antiga del complex és la de clor i sosa i data del 1897. La resta d'instal·lacions s'abasteixen d'aquests productes a més a més de matèries primeres

arribades de fora del complex. És el cas de la planta de fosfat bicàlcic sotmesa a estudi i altres com les plantes de hipoclorit sòdic, cloro metans i àcid clorhídric.

Les instal·lacions d'Ercros S.A. també disposen d'una EDAR on es tracten els residus de la planta de Clor i de la de fosfat bicàlcic i també una planta de cogeneració de 30 MW de potencia de vapor i electricitat.

3.1 Descripció de la planta

Dins del complex industrial d'Ercros a Flix, la planta objecte d'estudi és la de producció de fosfat bicàlcic.

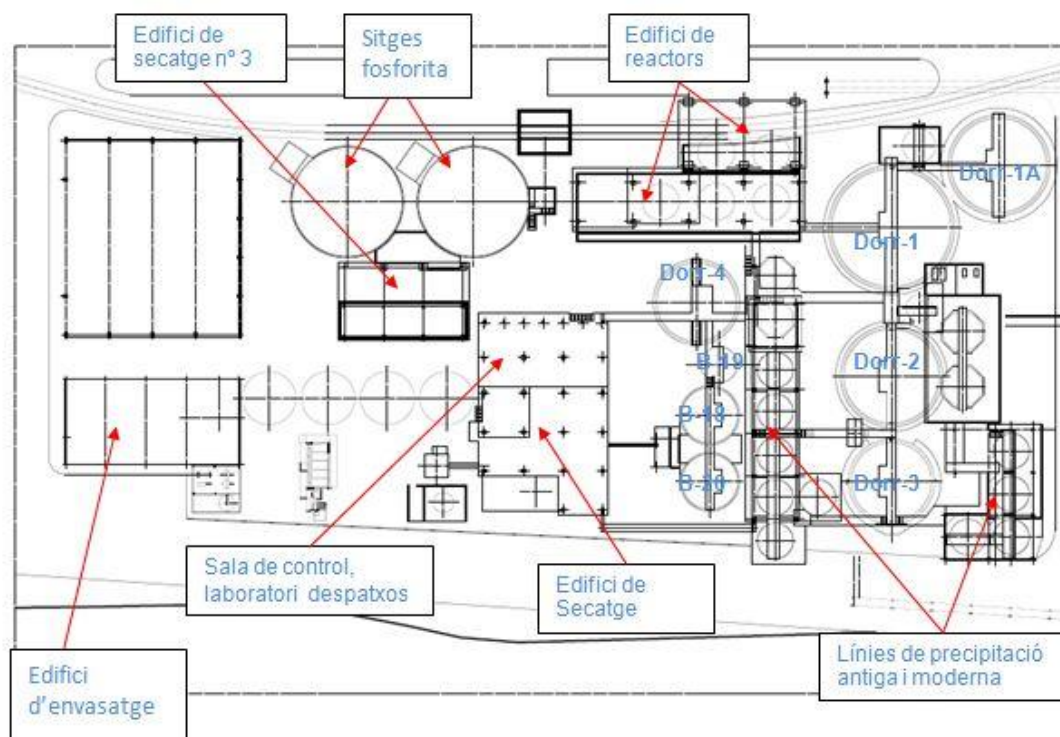


Figura 3.3. Mapa de la planta de producció de fosfat bicàlcic. Font: Ercros S.A.

La planta disposa de dos grans sitges per emmagatzemar la fosforita quan arriba per la línia de tren. L'edifici de reactors està compost per cinc reactors envoltats d'un edifici de formigó que permet accedir-hi a diferents nivells. Els tancs amb el prefixe Dorr formen part del procés de decantació dels fangs de la fracció líquida mentre els que tenen el prefixe B desenvolupen la funció de la precipitació del fosfat bicàlcic. Es poden diferenciar dues línies de decantació del producte final, la més antiga, a l'esquerra del mapa i la més moderna a la dreta del mapa, que ha augmentat la capacitat de producció de la planta, que comprèn quatre tancs. Al centre de la planta hi trobem l'edifici on es comanden totes les operacions. Hi trobem la sala de control, el laboratori

i els despatxos. Dins del mateix edifici hi trobem dues plantes dedicades a l'assecatge del producte final. L'edifici del costat conté una altra unitat de secament del producte. La planta també disposa d'una zona de descàrrega del producte final directament a dipòsits de camions. El producte final també es comercialitza en forma de sacs de 25 kg. La planta disposa d'una nau d'empaquetatge i al costat d'una altra nau per emmagatzemar producte si s'escau.

La EDAR rep efluent líquid i fangs procedents de la planta de producció. Aquesta EDAR dona servei a totes les plantes i no és d'ús exclusiu per la planta de producció de fosfat bicàlcic.

La planta pot funcionar a diversos volums de producció. A màxim rendiment la planta és capaç de produir 360 tones per dia. De totes formes és habitual que no funcioni a màxim rendiment i produeixi 220 o 180 tones de fosfat bicàlcic per dia.

3.2 Descripció del procés de producció de la planta de Flix

La digestió de la Roca es produeix amb àcid clorhídric, seguint la metodologia inventada per la

Durant el procés de producció de fosfat bicàlcic, la roca fosfòrica (PR) procedent de Marroc, en la majoria dels casos, és digerida amb àcid clorhídric i la polpa digerida (PRAD) es trasllada al tanc de decantació 1. A partir d'aquest moment la producció es divideix en la línia de fangs i la línia de producció de fosfat bicàlcic.

El producte de la digestió de la roca fosfòrica va a parar als decantadors de sortida (Dorr-1 i Dorr-1A). El producte decantat consta d'una fracció sòlida que conté CaF_2 , que correspon a la fracció no dissolta de la roca fosfòrica (NDPR). El producte d'aquesta digestió es trasllada al tanc 2, on la fracció líquida es re-circula pel tanc de re-digestió i la fracció sòlida surt com a fangs (SG-DCP). Aquests fangs són finalment filtrats juntament amb els residus de la planta industrial veïna. La fracció líquida és portada a una planta de tractament d'aigües on es barreja amb l'efluent líquid del tanc de decantació 3 (WT-DCP efluent). La fracció sòlida és alliberada com a fangs generals (SG-GN) juntament amb la fracció sòlida procedent de la planta de tractament d'aigües i altres residus de les plantes del complex.

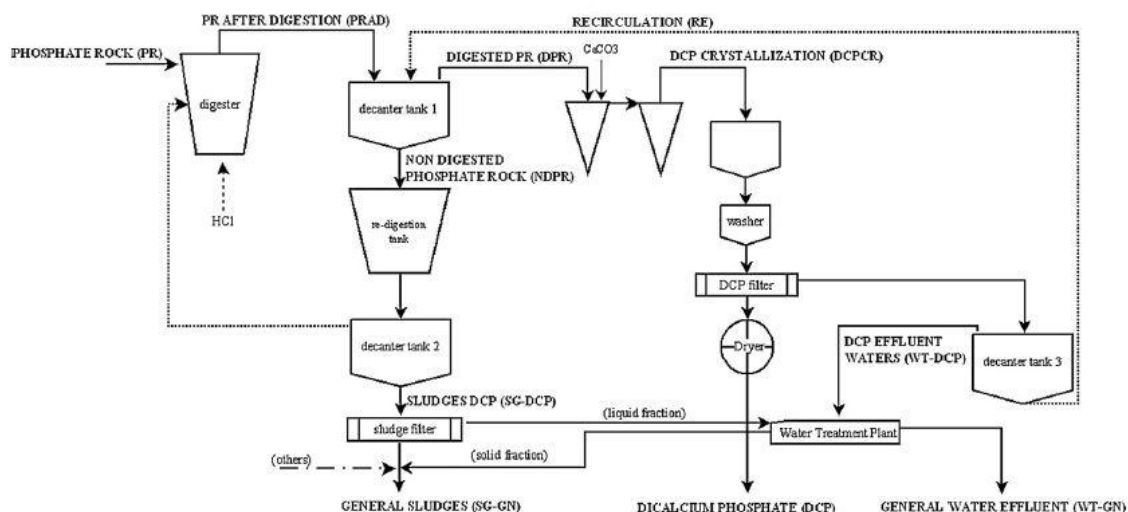


Figura 3.4. Diagrama del procés de producció de fosfat bicàlcic. Font: Casacuberta et al. (2011)

La fracció digerida de la roca fosfòrica (DPR), i que conté bona part del Ca i el P de la roca fosfòrica, va a parar al tanc de precipitació on el CaCO_3 és afegit amb la finalitat de precipitar el P_2O_5 de la solució de fosfat. S'obté una polpa de color blanc (DCPCR), que en primer lloc és transportada a una rentadora i després a un filtre on la fracció líquida és separada de la part no filtrada. La fracció líquida és alliberada al Dorr-3, on la fracció decantada és re circulada pel tanc de decantació 1 i el sobrenedant (WT-DCP) es conduit fins a la planta de tractament d'aigües. La part decantada (fangs blancs) correspon a un dels majors fluxos de recirculació (RE) del procés de producció. Aquest fang blanc és alliberat al tanc de decantació 1, on el PH s'ajusta i ajuda a la precipitació del CaF_2 , així mentre segueix la línia de fangs explicada en el paràgraf anterior. El sobrenedant del tanc 3 (WT-DCP) es trasllada fins a la planta de tractament d'aigües. Després del tractament, la fracció sòlida es alliberada (SG-GN), i l'aigua efluent es alliberada al riu (WT-GN). El producte final d'aquest procés es el fosfat bicàlcic (DCP), que s'obté després de assecar la part no filtrada dels filtres de fosfat bicàlcic (DCP).

Les WT-GN són abocades al Riu Ebre mentre que els SG-GN són transportats amb camions al abocador el Racó de la Pubilla ubicat a la localitat de Flix.

3.3 Fluxos de massa i d'altres components

En la Taula 3.1 es troben els fluxos de massa corresponents al procés descrit en l'apartat anterior, així com els fluxos de P_2O_5 , CaF_2 i CaCl_2 .

En els fluxos de massa dins la planta de Flix es pot observar que el flux de matèria augmenta molt després de la digestió de la roca (PRAD). Això es degut a l'entrada de grans quantitats d'HCl al procés. Durant la precipitació es perd flux de massa a mesura que avança degut a que les aigües és separen el filtre previ al secament del fosfat

bicàlcic (WT-DCP) i el fangs abans de que comenci el procés de precipitació (SG-DCP). El flux de massa final de fosfat bicàlcic és molt semblant al flux inicial de roca fosfòrica (PR). La quantitat d'aigües i de fangs que surten de la planta es diferent a les que surten de la EDAR. El flux de fangs disminueix mentre que el d'aigües augmenta.

Pel que respecta el flux de massa de P_2O_5 segueix majoritàriament la línia de precipitació de fosfat bicàlcic i pràcticament tot el flux inicial acaba al fosfat bicàlcic, mentre que de forma contraria el CaF_2 segueix la línia de fangs i una gran part surt del procés a través dels fangs (SG-DCP). El flux de $CaCl_2$ segueix durant tot el procés la línia del fosfat bicàlcic fins es separa al filtre de fosfat bicàlcic i surt del procés a través de les aigües de planta (WT-DCP).

Taula 3.1. Balanç de fluxos de massa proporcionals per a massa absoluta i per P_2O_5 , CaF_2 i $CaCl_2$.
Font: Casacuberta et al. (2011)

Codi	Descipció de la mostra	Fluxe de Massa ($kg \cdot h^{-1}$) · X	Fluxe de P_2O_5 ($kg \cdot h^{-1}$) · X	Fluxe de CaF_2 ($kg \cdot h^{-1}$) · X	Fluxe de $CaCl_2$ ($kg \cdot h^{-1}$) · X
PR	Roca fosfòrica	2	213	7790	-
PRAD	Roca fosfòrica després de la digestió	20	275	7647	76
DPR	Roca fosfòrica digerida	21	222	312	69
NDPR	Roca fosfòrica no digerida	4	71	7334	11
SG-DCP	Fangs exclusivament de la producció de DCP	2	11	7254	3
PDCP	Precipitat del DCP després $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$	8	213	317	23
DCP	Fosfat Bicàlcic	2	201	301	1
WT-DCP	Aigua efluent de la línia de producció de DCP	31	1	13	55
RE	Recirculació	3	19	1	4
SG-GN	Fangs generals de la planta industrial	1	-	-	-
WT-GN	Aigües generals després del tractament	37	-	-	-

4 Metodologia

Aquest capítol recull la metodologia emprada per la recollida, pretractament, anàlisi i mesura de les mostres recollides a la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix. Depenent del tipus de mostra ha estat necessari un pretractament i purificació de la mostra per tal de poder-ne quantificar els radionúclids d'interès.

En el següent capítol es descriuen els procediments analítics, així com la quantificació dels radionúclids estudiats (i.e. ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po).

La metodologia emprada pel càlcul dels seus balanços d'entrada i sortida de la planta. Finalment, es detallen els procediments utilitzats pel càlcul de dosi efectiva anual al treballador.

4.1 Mostreig

El recull de mostres s'ha dut a terme en diferents campanyes, totes a la planta de producció de fosfat bicàlcic d'Ercros S.A. a Flix.

Campanya d'Estiu 2011

Durant els dies 18 i 19 de Juliol del 2011 es va visitar la planta. Es van realitzar durant els dos dies mesures de taxa de dosi específica per irradiació externa amb un Eberline E-600. Es va demanar a la direcció de la planta que s'agafin mostres de la roca fosfòrica d'entrada al procés i de les sortides del procés de producció, fosfat bicàlcic i aigües i fangs de sortida de la planta de tractament de residus (EDAR).

Taula 4.1. Dies de mostreig de roca fosfòrica, fosfat bicàlcic, fangs i aigües equivalents a cadascuna de les setmanes estudiades.

Setmana	Data de Mostreig
1	25/07/2011
2	01/08/2011
3	08/08/2011
4	17/08/2011
5	22/08/2011
6	29/08/2011
7	05/09/2011
8	12/09/2011

S'agafen les mostres anteriorment comentades un dia a la setmana durant vuit setmanes consecutives, en els dies assenyalats a la Taula 4.1. Les mostres de roca

fosfòrica, fosfat bicàlcic i fangs tenen un pes entre 200 i 400 g i s'introdueixen dins de bosses de plàstic precintades posteriorment, mentre que les mostres d'aigua s'introdueixen en garrafes de plàstic en volums de 6 L.

Campanya de Tardor 2011

El dies 8 i 9 de Novembre es visita de nou la planta. Es realitza una repetició de les mesures de taxa de dosi equivalent amb un Eberline E-600. En aquest cas també s'agafen mesures de la zona dels reactors, que no s'havia estudiat en l'anterior campanya. Al llarg d'aquesta campanya es filtra aire en sis punts diferents amb un aspirador, que acumula les partícules en suspensió de l'aire filtrat en un filtre. Un cop acabada l'operació els filtres es guarden en bosses de plàstic segellades de forma diferenciada. També es recullen les mostres de roca fosfòrica, fosfat bicàlcic, fangs i aigües acordades en la campanya anterior.

Campanya de neteja de digestors del 6 de Març de 2012

Aquesta visita està motivada perquè coincideix amb una neteja dels digestors per part de treballadors de la planta. S'instal·len dosímetres personals als treballadors encarregats de la neteja i al grup d'investigadors que visita la planta. Al llarg del mateix dia es realitzen dos filtratges d'aire més per complementar la informació dels dosímetres instal·lats. El mateix dia es recullen mostres de canonades i ferralla encarregades prèviament a la planta per el seu posterior anàlisi.

Campanya d'Eberline E-600 del 25 de Maig de 2012

En aquesta visita es realitzen mesures complementàries a les realitzades en campanyes anteriors de taxa de dosi absorbida amb un Eberline E-600. Es fan mesures en llocs que no s'hi havien fet per tal d'ampliar les dades que ja es tenen i obtenir un estudi més exhaustiu de la distribució de la dosi absorbida per irradiació externa a la planta de producció de fosfat bicàlcic.

Campanya d'aigües Juny 2012

S'encarrega a l'empresa Ercros S.A. que reculli mostres a la sortida de les aigües de sortida de la EDAR a Flix per estudiar-les amb més detall. A les Taules,X,X es detalla el mostreig.

Taula 4.2. Hores de recollida de les mostres d'aigües de sortida de la EDAR analitzades

Mostra	Codi	Dia	Hora
D1	h10A-P24h	07/06/2012	10:00
D2	h12-P24h	07/06/2012	12:00
D3	h14-P24h	07/06/2012	14:00
D4	h16-P24h	07/06/2012	16:00
D5	h18-P24h	07/06/2012	18:00
D6	h20-P24h	07/06/2012	20:00
D7	h22-P24h	07/06/2012	22:00
D8	h24-P24h	07/06/2012	0:00
D9	h2-P24h	08/07/2012	2:00
D10	h4-P24h	08/07/2012	4:00
D11	h6-P24h	08/07/2012	6:00
D12	h8-P24h	08/07/2012	8:00
D13	h10-P24h	08/07/2012	10:00

Taula 4.3. Hores de recollida de les mostres d'aigües de sortida de la EDAR analitzades

Mostra	Codi	Dia	Hora
H1	h10-P2h	07/06/2012	10:00
H2	h10.15-P2h	07/06/2012	10:15
H3	h10.30-P2h	07/06/2012	10:30
H4	h10.45-P2h	07/06/2012	10:45
H5	h11-P2h	07/06/2012	11:00
H6	h11.15-P2h	07/06/2012	11:15
H7	h11.30-P2h	07/06/2012	11:30
H8	h11.45-P2h	07/06/2012	11:45
H9	h12-P2h	07/06/2012	12:00

També s'agafen quatre mostres procedents del procediment de filtratge de fangs el dia 7 de Juny. S'agafen dues mostres a l'entrada del procés, una a les 11:25 i una altra a les 16:10 i dues a la sortida, una a les 12:10 i una altra a les 16:45

4.2 Determinació de ^{226}Ra

S'ha realitzat un pretractament de les mostres tant sòlides com líquides i un posterior anàlisi del espectre i una quantificació de l'activitat de les mostres procedents de la planta de fosfat bicàlcic a Flix. El ^{226}Ra és un emissor gamma i s'ha quantificat per espectrometria gamma en el cas de les mostres sòlides. En mostres líquides s'ha quantificat a través de les alfes emeses pels descendents del ^{226}Ra .

4.2.1 Pretractament de mostres

Mostres líquides

El ^{226}Ra de les aigües es va quantificar a partir de la tècnica del centelleig líquid per Quantulus 1220, Wallac. El pretractament d'aquestes mostres consisteix en la preparació d'un coctail de centelleig líquid, on uns 10 mL de mostra filtrada es barregen amb un líquid de centelleig basat en oli mineral (NEF-957 A, Packard). Un cop el coctail preparat, es van emmagatzemar a la nevera les mostres durant tres setmanes per permetre que el ^{226}Ra arribi a equilibri secular amb el ^{222}Rn ja que la quantificació del ^{226}Ra , en aquest cas, es fa a través la quantificació del pic de ^{222}Rn en l'espectre alfa.

Mostres sòlides

Les mostres sòlides de fangs es van assecar a 70 °C fins a assolir un pes constant. Posteriorment les mostres de fangs i roca fosfòrica es van triturar i homogeneïtzar usant un morter i un tamís en el cas de la roca fosfòrica i els fangs de la EDAR, mentre que les mostres de fosfat bicàlcic es van considerar prou homogeneïtzades i triturades i no van requerir un pretractament. Es van utilitzar geometries adequant-se a la massa disponible. Les geometries utilitzades han estat de 100 cm³, 80 cm³ i 60 cm³ utilitzant flascons com a recipient. Aquests flascons es van segellar amb parafilm per minimitzar la difusió del gas ^{222}Rn . Es van emmagatzemar durant tres setmanes per esperar que el ^{226}Ra arribi al equilibri secular amb els seus descendents. La massa neta de la mostra així com el volum i la data de preparació es van anotar al tap del flascó.

4.2.2 Anàlisi del espectre i quantificació de l'activitat

Mostres líquides

El ^{226}Ra es determina mitjançant un espectròmetre de líquid de centelleig (LS) de baix fons (Quantulus 1220, Wallac). Es quantifica l'activitat dels fills del ^{226}Ra ; el ^{222}Rn , ^{218}Po i ^{214}Po . Un cop quantificades s'ha corregit l'eficiència de detecció en els canals d'energia utilitzats que com es tracta de tres radionúclids es troba al voltant del 300%. Aquesta metodologia de detecció es troba a Chalupnik et al. (1996).

Mostres sòlides

La determinació dels emissors gamma es va realitzar mitjançant l'ús d'un detector HPGe coaxial (GMX, EG & G Ortec) equipat amb un blindatge de ferro, coure i plom (Knoll, 2000). El vidre és inversament polaritzat i el pols s'emmagatzema electrònicament a l'analitzador multicanal (MCA). El MCA es compon de 8192 canals ajustats per permetre la determinació de les línies d'emissió que van entre 40-3000 keV. La resolució a les 1.33 MeV és ^{60}Co 01.09 keV, 20% de eficiència relativa i s'ha utilitzat

com a programa informàtic Genie 2000® (Molero, 1988). La informació més detallada sobre les particularitats de les mesures gamma es troba a Molero (1988).

Les mostres han estat comptades com a mínim fins al temps de comptatge de l'activitat necessari per tal que la incertesa associada a l'activitat resultant tingués un mínim del 5 % (i. e. des de 2.500 fins a 180.000 segons). El resultat és un espectre amb múltiples pics (Figura 4.2).

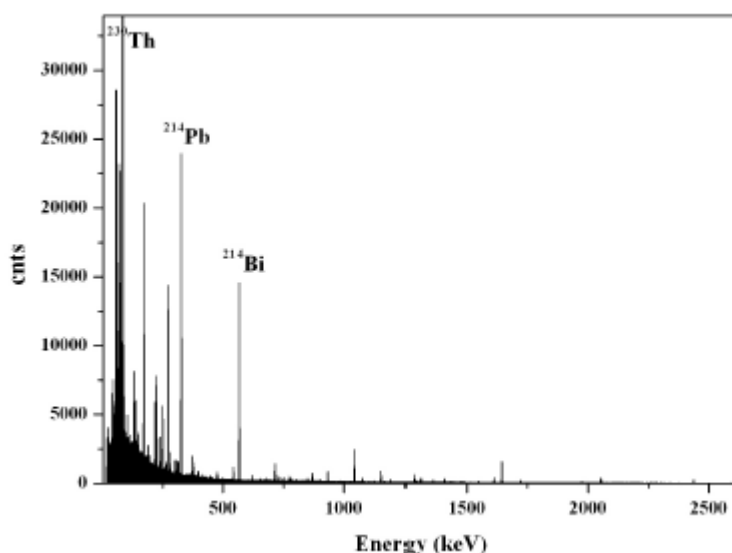


Figura 4.2. Exemple d'espectre obtingut en una mesura gamma obtinguda pel mètode comentat en aquest apartat. Font: Casacuberta (2011)

La línia d'emissió gamma del ^{226}Ra cau a l'energia de 185 keV, coincidint amb la línia d'emissió del ^{235}U per tant l'activitat del ^{226}Ra s'hagi de determinar a través de la desintegració dels seus fills ^{214}Pb i ^{214}Bi de forma alternativa. Concretament es va agafar el fòtòpic del ^{214}Pb a 351 keV.

El programa Genie 2000® inclou un conjunt d'algoritmes bàsics d'anàlisi espectroscòpics. Cada algoritme d'anàlisi podria ser executat manualment, com a part d'una seqüència d'anàlisi, o a través d'una ordre de procediment per lots. Aquests algoritmes proporcionen la capacitat de localitzar els pics espectrals i calcular els pics de les àrees netes. Al final del procediment s'emet un informe on es detalla l'activitat específica de cada radionúclid present a la mostra. També es detalla la AMD o Activitat Mínima Detectable, específic per a cada radionúclid i cada mesura.

4.3 Determinació de l'activitat de ^{210}Pb i ^{210}Po

En el cas del ^{210}Pb i ^{210}Po s'han analitzat i quantificat les activitats de les mostres sòlides procedents de la roca fosfòrica, del fosfat bicàlcic i dels fangs de sortida de la EDAR. També s'han analitzat i quantificat les activitats presents als filtres.

4.3.1 Pretractament de mostres

Sòlids

Les mostres de fangs es van assecar a 70 °C fins que van assolir un pes constant. A continuació les mostres de fangs i roca fosfòrica es van moldre amb un morter i un tamís mentre que les mostres de fosfat bicàlcic es van considerar prou moltes i homogeneïtzades prèviament.

Filtres

Respecte els filtres, s'han extret de les bosses que els contenien i s'ha pesat el filtre sencer i el polsim que podia quedar dintre la bossa. Un cop pesat s'ha tallat la meitat del filtre i s'ha tornat a pesar. La meitat del filtre i de la pols es van guardar de nou a la bossa precintada mentre que l'altre meitat es va dipositar en un tefló per iniciar el procediment analític.

4.3.2 Procediment analític

Sòlids

Es van agafar entre 0,150 i 0,250 g de mostra i es va anotar la quantitat exacta. A cadascuna se li va afegir una quantitat coneguda de ^{209}Po per tal de traçar les pèrdues químiques del ^{210}Po . Seguidament es va procedir a la digestió de les mostres amb un MDS-2000 Microwave Samples Preparation System comercial (CEM, Matthews, NC, USA). Una barreja de HCl i HNO_3 s'ha utilitzat per la digestió de la mostra (Sanchez-Cabeza et al., 1998). Després de la digestió les mostres van ser transformades en un medi HCl i evaporades utilitzant HCl 35%. Aquest procediment es va realitzar quatre vegades, la inicial més les tres que s'hi afegeixen 2mL de HCl. Un cop seques les solucions es van dissoldre en 80 mL d'HCl 1 M i es van escalfar a 80 °C. Abans de la deposició de Po, s'afegeix àcid ascòrbic per reduir el Fe^{3+} a la solució i evitar que dipositi al disc de plata, interferint així en l'espectre del Po. La deposició de ^{209}Po i ^{210}Po es va duu a terme en una cara d'un de plata lacat per 5-7 hores d'agitació constant a 80 °C .

Les mostres dipositades de Po (és a dir, que només contenen ^{210}Pb) es van transferir a una ampolla de polietilè de 125 mL, traçada amb una quantitat coneguda de ^{209}Po i emmagatzemada durant almenys 3 mesos. Aquest temps és suficient com perquè el ^{210}Pb i ^{210}Po puguin assolir l'equilibri secular. Per tant, els isòtops de Po van ser dipositats de nou al en discos de plata. La determinació de l'activitat de ^{210}Pb es va realitzar a través de la quantificació de ^{210}Po d'aquesta segona deposició. Les activitats de ^{210}Po i ^{210}Pb en el dia de mostreig s'han obtingut aplicant correccions per desintegració i decreixement intern corresponents a aquests dos radioisòtops.

Tot aquest procediment està fonamentat en treballs previs realitzats al departament de Física de les Radiacions de la Universitat Autònoma de Barcelona (Masqué, 1999; García-Orellana, 2004 i Casacuberta, 2011)

Filtres

Es van afegir 80 mL d'HCl 35%, es va posar la dissolució a 60°C i es va deixar 48 hores, temps suficient perquè el filtre fos digerit per la solució. A partir d'aquest punt es va posar a evaporar i es van afegir després de les corresponents evaporacions 2mL de HCl 35% tres vegades. A partir d'aquí es segueix el mateix procediment que l'explica't per a les mostres de sòlids.

4.3.3 Anàlisi del espectre i quantificació de l'activitat

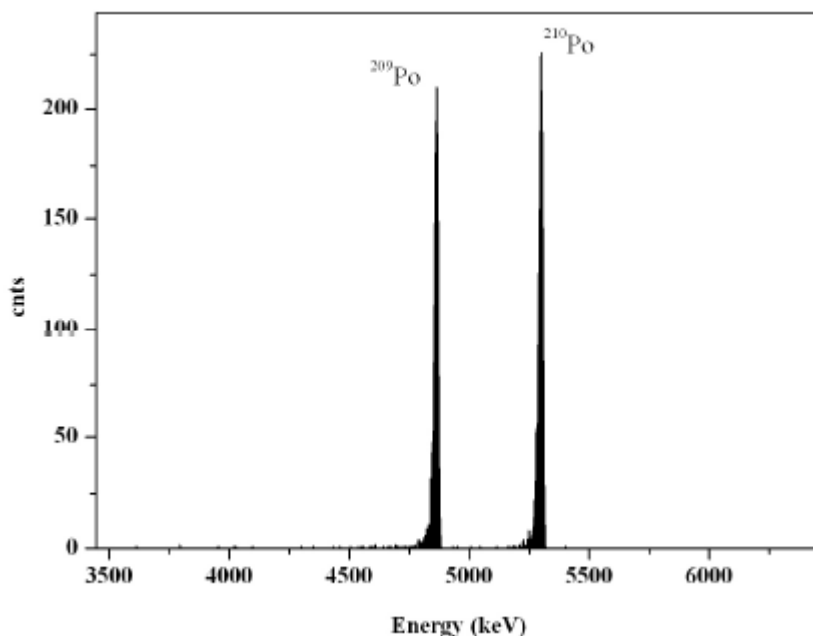


Figura 4.3. Espectre típic del Po en una mostra de fosfat bicàlcic. Les *cnts* equivalen a les comptes totals per espectre d'energia (KeV). Font: Casacuberta, 2011

Les emissions d'isòtops de ^{210}Po van ser mesurades per espectrometria de partícules alfa amb barrera de silici superficial i detectors PIPS (EG & Ortec Mod SSB 450R i CANBERRA model PD-450.18AM). Les principals característiques dels detectors de barrera de silici de superfície són la seva excel·lent resolució energètica, de mida compacte, de baix fons, una excel·lent estabilitat i una baixa sensibilitat a la radiació gamma (Matthews et al., 2007). Els discos es van mesurar la quantitat de temps necessari per assolir menys de 5% a la incertesa de l'activitat de ^{210}Po . En el cas d'activitats molt baixes, comptant amb un temps màxim de 400000 segons obtindrem les dades. L'anàlisi dels espectres es va dur a terme utilitzant el MaestroTM II v.1.40 i Genie 2000, per a la Ortec i models Canberra, respectivament (Garcia-Orellana, 2004). El resultat va ser un espectre que consta essencialment de dos pics individuals corresponents als dos isòtops de poloni: l'interior ^{209}Po traçador i el ^{210}Po (Figura 4.3); que emeten a 4,866 MeV i 5,305 MeV, respectivament, permetent un espectre de fàcil quantificació desproveït d'interferències. Finalment l'activitat de ^{210}Po s'obté mitjançant l'equació:

$$A_{210\text{Po}} = \frac{N_{210\text{Po}}}{N_{209\text{Po}}} \cdot A_{209\text{Po}}$$

on el $[N_{210\text{Po}}]$ es l'àrea neta de del pic de ^{210}Po (en comptes totals), $[N_{209\text{Po}}]$ és l'àrea neta del pic de ^{209}Po i $[A_{209\text{Po}}]$ és el total d'activitat afegit a la mostra en Bq. Per obtenir mitjançant l'activitat específica (Bq/kg) en el cas de les mostres sòlides, el total de l'activitat obtinguda es dividit pel total de la massa de la mostra analitzada (kg). En el cas dels filtres es dividit pel total de m^3 filtrats, donant una concentració de Bq/m^3 .

Les quantificacions de ^{210}Pb són obtingudes de la segona deposició feta després dels tres mesos de repòs de les mostres. Un cop quantificat el ^{210}Po , les equacions d'en Bateman són aplicades per calcular l'activitat de ^{210}Pb el dia que es va agafar la mostra, aplicant les corresponents correccions d'aparició i desintegració.

Recuperar el Po del procés químic és un indicador de qualitat important que ha de ser comprovat. S'obté aplicant la següent fórmula

$$\rho(\%) = \frac{N_{209\text{Po}}}{A_{209\text{Po}} \cdot t \cdot E} \cdot 100$$

on $[\rho]$ és la recuperació química, $[t]$ el temps de mesura en segons, $[E]$ la eficiència del detector, $[N_{209\text{Po}}]$ les comptes netes de ^{209}Po i $[A_{209\text{Po}}]$ el total d'activitat del traçador afegit en Bq. Les recuperacions típiques es troben al voltant dels 60 i el 95%.

4.4 Càlcul dels fluxos de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po dins la planta de fosfat bicàlcic

El procés de producció de la planta emprat per al càlcul dels fluxos dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po es troba en la Figura 4.4. que és una simplificació del detallat el l'apartat 3.2 *Descripció del procés de producció de la planta de Flix* centrada en les entrades i sortides del procés, es mostra a la Figura 4.4. La roca fosfòrica (PR, 1) procedent de Marroc s'emmagatzema a les sitges de la planta. Un cop es processa la PR s'obté el fosfat bicàlcic (DCP, 4) i els efluents líquids (WT-DCP, 2) i sòlids (SL-DCP, 3) van a parar a la planta de tractament de residus (EDAR) on es barregen amb altres subproductes d'altres plantes. Un cop han rebut el tractament els efluents en forma de líquids (WT-GN, 5) s'aboquen al Riu Ebre mentre que els fangs (SG-GN, 6) es transporten a l'abocador del Racó de la Pubilla situat al terme municipal de Flix.

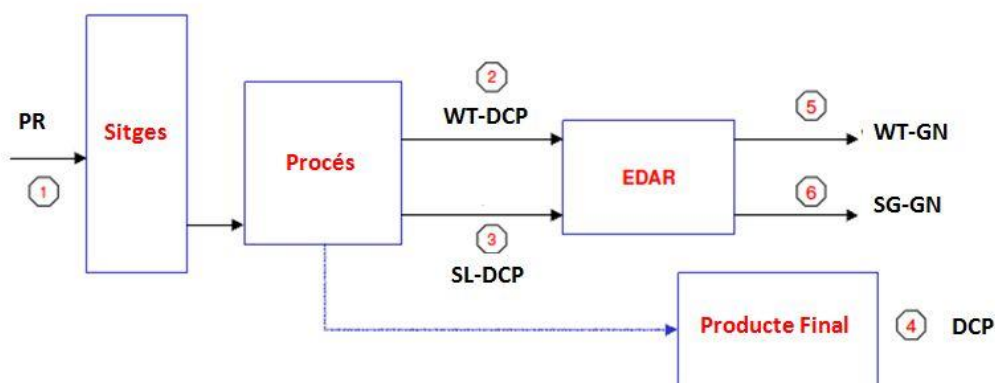


Figura 4.4. Entrades i sortides del procés de producció de fosfat bicàlcic a la planta d'Ercros a Flix
Font: ENUSA (2008)

Els fluxos s'han calculat amb els resultats obtinguts a l'apartat 5.1.1 de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po dins del procés industrial de producció de fosfat bicàlcic al complex d'Ercros S.A. a Flix. S'ha obtingut un flux d'entrada que correspon a la roca fosfòrica (PR) i un flux de sortida que és la suma dels tres fluxos de sortida contemplats; fosfat bicàlcic (DCP), fangs de la planta de tractament de residus (SG-GN) i aigües de la planta de tractament de residus (WT-GN).

La planta de tractament de residus (EDAR) del complex industrial d'Ercros a Flix rep residus de tot el complex, no només de la planta de fosfat bicàlcic. Per al càlcul dels fluxos d'activitat s'ha assumit que la única font de components de la cadena de desintegració del ^{238}U és la planta de producció de fosfat bicàlcic, assumint que

l'aportació de radionúclids sotmesos a estudi per part d'altres plantes del complex és nul.

Per calcular el balanç dels radionúclids s'han utilitzat els fluxos de massa d'entrada i de les sortides proporcionats per Ercros S.A. (Taula 4.4) . Aquests varien en funció de la producció de Tn/dia a la planta, en aquest cas tots els dies que es van agafar les mostres setmanals s'ajusten a una producció de 220 Tn·d⁻¹ de DCP mentre que la Setmana 7 és la única amb una producció de 180 Tn·d⁻¹.

Taula 4.4. Fluxos de materia en kg·h⁻¹ a la planta de fosfat bicàlcic en funció de la producció de fosfat bicàlcic en Tn·d⁻¹. Font: Ercros S.A.

Producció diària de fosfat bicàlcic	220 Tn·d ⁻¹	180 Tn·d ⁻¹
Roca fosfòrica (PR)	13333	10600
Fosfat bicàlcic (DCP)	9166	7759
Fangs (SG-GN)	5225	3906
Aigües (WT-GN)	281000	278010

El balanç mitjà s'ha calculat en funció de la mitjana d'activitats en l'entrada i les diferents sortides. Per a fer la mitjana s'han tingut en compte les activitats dels radionúclids estudiats de les Setmanes 1, 3, 5 i 7. El flux mitjà està calculat com si la seva productivitat diària fos de 220 Tn·d⁻¹ de fosfat bicàlcic (DCP).

Les relacions entre fluxos de sortida i entrada (OIR) setmanals calculades en les taules 5.5, 5.6 i 5.7 se'ls hi ha multiplicat la incertesa típica per un factor de cobertura k=2, mentre que la mitjana OIR manté la incertesa típica.

4.5 Mesures de dosi efectiva per irradiació externa

El mostreig es va realitzar amb el següent aparell:

Instrument: monitor de radiació
Marca: EBERLINE
Model: E-600 (sonda: SHP-270)
Número de referencia: 00839 (número de sonda: 00235)
Últim calibratge: 8 d'Octubre de 2010
Rang de mesura: molt baix a 200mR/h en un ampli rang d'energies (30 keV-1,3 MeV)
Sistema de mesura: la sonda és un detector Geiger-Müller compensat en energia

La distribució de les mesures per la planta es va amb el criteri d'obtenir més detall de les zones on la taxa de dosi efectiva per irradiació externa és més alta. En conseqüència

s'han mesurat amb especial detall l'edifici dels digestors i les canonades entre els Dorr-1A, Dorr-1 i Dorr-2 de la planta de producció.

4.6 Mapa de distribució de dosi efectiva per irradiació externa

Amb les dades obtingudes de dosi gamma per irradiació externa es va realitzar un mapa de distribució de la taxa de dosi específica per irradiació externa per a la Planta 0. Per la elaboració del mapa es va utilitzar el programa Arc Gis 9®.

En primer lloc es van descarregar els mapes digitals corresponents a la zona d'estudi del lloc web de l' Institut Cartogràfic de Catalunya en escala 1:1000. A continuació es va crear una capa que inclogués els mapes descarregats. Es va construir un arxiu de punts en el que es van introduir els punts sobre el mapa i el seu valor de dosi efectiva per irradiació externa associat. Després es va crear un arxiu de polígons i es va construir el polígon que serviria per delimitar la zona d'estudi. Els mapes i els arxius es van incloure a la mateixa capa. Finalment amb l'aplicació *Spatial Analyst Tools* es van interpolar els valors dels punts utilitzant la metodologia IDW.

4.7 Estudi de la dosimetria als treballadors

L'estimació de la dosi efectiva als treballadors [E] rebuda pels treballadors s'ha realitzat seguint les intruccions de la European Council Directive 96/29 (EUROATOM, 1996). La dosi efectiva es va calcular amb la següent expressió:

$$E = E_{\text{Externa}} + \sum_j (h(g)_{j,ing} \cdot j_{j,ing}) + \sum_j (h(g)_{j,inh} \cdot j_{j,inh})$$

[E _{external}] és la dosi efectiva per exposició externa en el transcurs d'un any
$[\sum_j (h(g)_{j,ing} \cdot j_{j,ing})]$ és la dosi efectiva compromesa per unitat d'incorporació per ingestió durant un any
$[\sum_j (h(g)_{j,inh} \cdot j_{j,inh})]$ és la dosi efectiva compromesa per unitat d'incorporació per inhalació durant un any

En el cas concret de la indústria NORM del present estudi s'han considerat per quantificar la dosi efectiva als treballadors la dosi efectiva per exposició externa i la dosi efectiva per inhalació. S'ha considerat negligible la dosi per ingestió degut a les activitats que es duen a terme a la planta i a la metodologia de treball que duen a terme els treballadors (Ballesteros et al, 2008). Per tant pel càlcul de la dosi efectiva als treballadors s'utilitza la següent expressió:

$$E = E_{\text{Externa}} + \sum_j (h(g)_{j,\text{inh}} \cdot j_{j,\text{inh}})$$

La dosi no és uniforme a tots els espais de la planta. Per a determinar la dosi efectiva que reben els treballadors durant un any a la planta de fosfat bicàlcic de Flix es van relacionar les dosis en els diferents espais de la planta amb el temps de permanència de cada treballador en cadascun dels espais. Les dades són presents a la Taula 10.6, que es troba a l'annex d'aquest document.

El treballador tipus que s'ha considerat per quantificar la dosi efectiva per cadascun dels torns de 8 hores, passa 0,52 hores a la planta per tasques relacionades amb la operativitat dels reactors 0,76 hores a planta per tasques relacionades amb la precipitació i la resta del torn (6,72 hores) al laboratori.

A nivell de dosi efectiva anual es va considerar que cada treballador tipus realitza aquest torn 5 cops a la setmana durant 50 setmanes a l'any (2000 hores/any). Es tracta d'un criteri conservador ja que la gran majoria dels treballadors no arriben a aquestes 2000 hores/any.

4.7.1 Quantificació de la dosi específica per irradiació externa

Per les quantificacions de dosi específica per irradiació externa s'ha utilitzat la següent equació:

$$E = f \cdot \dot{H}^*(10) \cdot t_A$$

f = factor de conversió de la dosi equivalent a dosi efectiva al treballador. En el cas del present estudi s'ha considerat 1 (EAN _{NORM} , 2012).
H*(10) = Taxa de dosi equivalent (increment sobre el fons)
t _A = temps de residència del treballador a la zona (h)

Un cop es van quantificar totes les dosis en funció de la es van sumar per obtenir la dosi específica per irradiació externa per torn de treball.

A totes les mesures obtingudes a la planta de producció de fosfat bicàlcic se'ls hi va restar la dosi efectiva per irradiació externa corresponent al fons segons el Centro Nacional de Dosimetria. En aquest cas el fons que correspon a la planta de Flix és a la de la província de Tarragona (0,069 µSv/h).

Durant el procediment de quantificació de dosi específica per irradiació externa es va seguir un criteri conservador en cas de que la zona a la que roman el treballador es trobi entre dos punts de mostreig. En cas de que el treballador es trobi o transiti per

zones que no disposen d'un punt mesurat concret es va utilitzar el punt de mesura més pròxim.

4.7.2 Quantificació de la dosi específica compromesa per inhalació

La dosi específica compromesa per inhalació s'ha calculat a través de la següent equació:

$$E = V \cdot t_A \cdot \sum DCC_{inh,i} \cdot c_i$$

V = volum de respiració dels treballadors. Es considera que sota condicions normals aquesta ratio és de $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (EAN _{NORM} , 2012).
t_A = temps de permanència dels treballadors en el lloc de treball (h)
$DCC_{inh,i}$ = factor de conversió de dosi per inhalació de radionúclids ($\text{Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$)
C_i = concentració d'activitat del radionúclid ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$)
El $[t_A]$ depèn de la taula 10. De l'annex, on estan especificades les zones i temps per les quals transiten els treballadors.

Un radionúclid pot tindre diferents $[DCC_{inh,i}]$ en funció del diàmetre i la forma de la partícula on es troba ($h(g)$; $1\mu\text{m}$ o $5\mu\text{m}$) i la classificació segons les característiques d'absorció per part de l'organisme (F, M i S), en aquest cas el temps que tarda en passar del pulmó a la sang. En el cas de l'absorció els criteris de classificació es troben detallats en la Taula 4.5:

Taula 4.5. Característiques de cada categoria d'absorció. Font: Amphos 21 Consulting S.L.

Categoria	Absorció per part de la sang
F (ràpida)	Els materials que són fàcilment absorbibles per la sang, tenen un temps de residència mitja al pulmó molt baix ($t_{1/2} = 10$ minuts)
M (moderada)	Materials amb taxes intermitges, el percentatge d'absorció ràpida és del 10 %
S (lenta)	Materials relativament insolubles

El factor de conversió $[DCC_{inh,i}]$ per cadascun dels radionúclids estudiats s'ha obtingut de l'annex del Reglament sobre protecció sanitària sobre radiacions ionitzants (RD 783/2001 de 6 de Juliol). En el moment dels càlculs es va tenir en compte la dada referent a partícules de $5 \mu\text{m}$ de diàmetre del tipus F en el cas del ^{210}Pb amb un factor de $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ Sv/Bq}$ i del tipus M en el cas del ^{210}Po amb un factor de $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ Sv/Bq}$ (EAN_{NORM}, 2012). La $[C_i]$ s'ha determinat experimentalment, els resultats es troben a l'apartat 5.2 d'aquest mateix document.

Pels càlculs de dosi específica compromesa per inhalació s'ha adoptat un criteri conservador i no s'ha considerat fons. Per tant els resultats obtinguts són directament un increment sobre el fons.

4.7.3 Quantificació de la dosi específica de la neteja de digestors

Es van utilitzar dosímetres de solapa per a quantificar la dosi efectiva dels treballadors durant la operació de neteja de digestors. Es van col·locar dos dosímetres als operaris encarregats de la neteja de digestors i tres dosímetres a tres membres de l'equip d'investigadors. Un dels dosímetres no es va utilitzar per fer-lo servir de blanc.

L'empresa Centro de Dosimetria S.L. es van encarregar de la quantificació de les dosis específiques per irradiació externa registrades per cada dosímetre.

5 Resultats i discussió

5.1 Caracterització radiològica en el procés de producció

En aquest apartat es troben els resultats obtinguts de l'anàlisi de la distribució i fluxos de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po mostrejats al llarg de dos mesos en mostres de roca fosfòrica, fosfat bicàlcic i fangs i aigües residuals del procés de producció.

5.1.1 Activitats específiques dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po al llarg de dos mesos en les entrades i sortides del procés industrial

Els resultats obtinguts de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en la roca fosfòrica (PR), fosfat bicàlcic (DCP), els fangs generals de la EDAR (SG-GN) i les aigües efluentes de la EDAR (WT-GN) es troben detallats en les taules 10.1, 10.2, 10.3 i 10.4 de l'Annex respectivament.

Roca fosfòrica (PR)

Els estudis sobre les activitats de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po es troben representats en la Figura 5.1

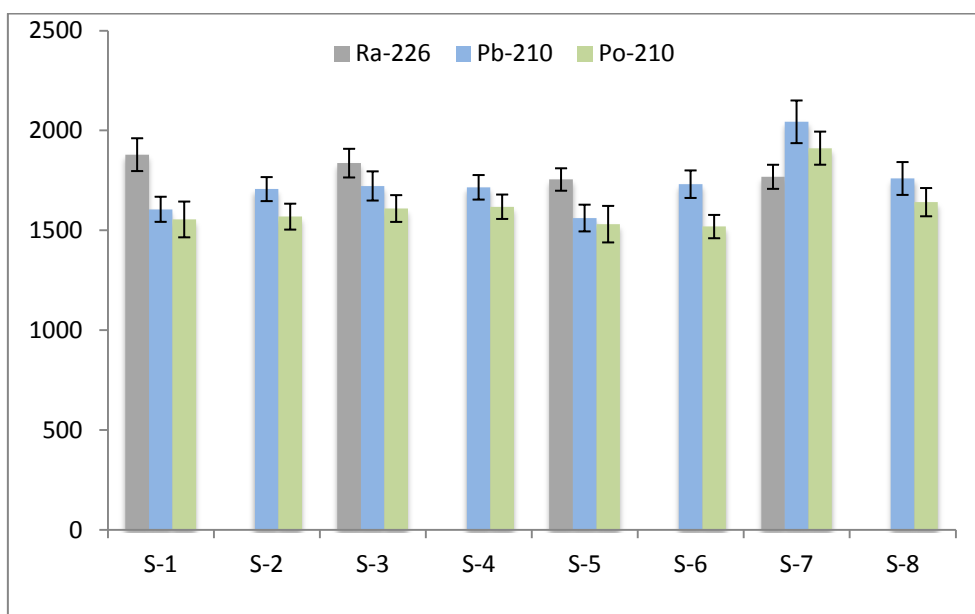


Figura 5.1. Concentracions específiques ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po determinades en diverses mostres de roca fosfòrica (PR) recollides setmanalment a l'entrada del procés industrial

Si comparem les dades de la Figura 5.1 amb els nivells mitjans d'activitat de ^{238}U i la seva cadena de desintegració en sols ($10\text{--}50 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, UNSCEAR 1988), observem que la roca fosfòrica de Marroc conté activitats molt altes respecte la mitjana en sols. També són més altes respecte a la roca fosfòrica ígnia de Kola que mostra valors al voltant de

80 $Bq \cdot kg^{-1}$ en ^{238}U i els seus descendents (Bolívar et al., 2009). Es compleix que la roca fosfòrica d'origen sedimentari té una activitat proporcionalment més alta en ^{238}U i els seus descendents respecte a roques fosfòriques ígnies (UNSCEAR, 1982).

Com s'observa en els resultats de la Figura 5.1 els radionúclids mesurats es troben en equilibri secular entre ells. A destacar també les dades de la Setmana 7 que es troben diferenciades en el cas del ^{210}Pb i ^{210}Po de l'ordre de 300 $Bq \cdot kg^{-1}$ per sobre de mitjana de la resta de resultats. Aquesta desviació s'allunyaria lleugerament del equilibri secular però aquestes dades es poden explicar per la pròpia variabilitat natural.

Els resultats obtinguts són similars amb altres estudis com que han quantificat l'activitat de radionúclids de la cadena de desintegració del ^{238}U a la roca fosfòrica sedimentaria procedent del Marroc. Per més detall veure la Taula 5.1.

Taula 5.1. Activitats específiques de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en $Bq \cdot kg^{-1}$ de roca fosfòrica procedent de Marroc quantificades en altres estudis

Document	^{226}Ra		^{210}Pb		^{210}Po	
Casacuberta et al., 2011	1669	± 199	1890	± 216	1855	± 263
Bolívar et al., 2009	1380	± 70	1440	± 100	-	
Indústries de l'àcid fosfòric, CSN, 2011	1720	± 90	-		-	
ENUSA, 2008	1710	± 244	1200	± 102	-	

Fosfat Bicàlcic (DCP)

Els resultats obtinguts al fosfat bicàlcic a la fase experimental es troben representats a la Figura 5.2

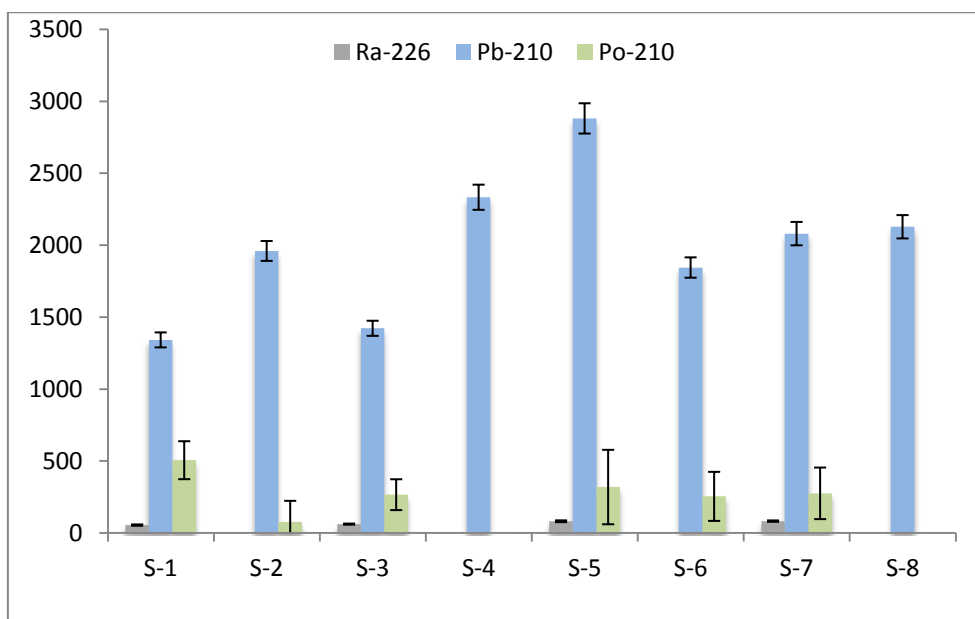


Figura 5.2. Concentracions específiques ($Bq \cdot kg^{-1}$) de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po determinades en diverses mostres de fosfat bicàlcic (DCP) recollides setmanalment a la sortida del procés industrial

Al contrari que en la roca fosfòrica les activitats dels radionúclids estudiats en el fosfat bicàlcic no es troben en equilibri secular. El ^{226}Ra mostra valors similars al llarg dels dos mesos d'estudi en el fosfat bicàlcic, sempre dintre del rang de $56-84 Bq \cdot kg^{-1}$. Una activitat molt menor si es compara amb la de roca fosfòrica. En canvi el ^{210}Pb presenta un rang de concentracions més ampli i una activitat molt més alta. Això es degut que el fosfat bicàlcic és la via de sortida principal i gairebé integra del del ^{210}Pb com es pot veure de forma més amplia l'apartat 5.1.2 d'aquest document. El ^{210}Pb mostra unes activitats gairebé idèntiques en la roca fosfòrica i el fosfat bicàlcic degut a que entra al procés per la roca fosfòrica i surt gairebé integrament pel fosfat bicàlcic. El flux d'aquests dos components del procés és idèntic, per tant no es dilueix ni es concentra i és manté l'activitat constant. El ^{210}Po mostra una variabilitat molt accentuada al llarg de les vuit setmanes que s'ha realitzat l'estudi.

Fangs (SG-GN)

Els resultats referents a les activitats dels radionúclids estudiats en fangs es troben en la Figura 5.3.

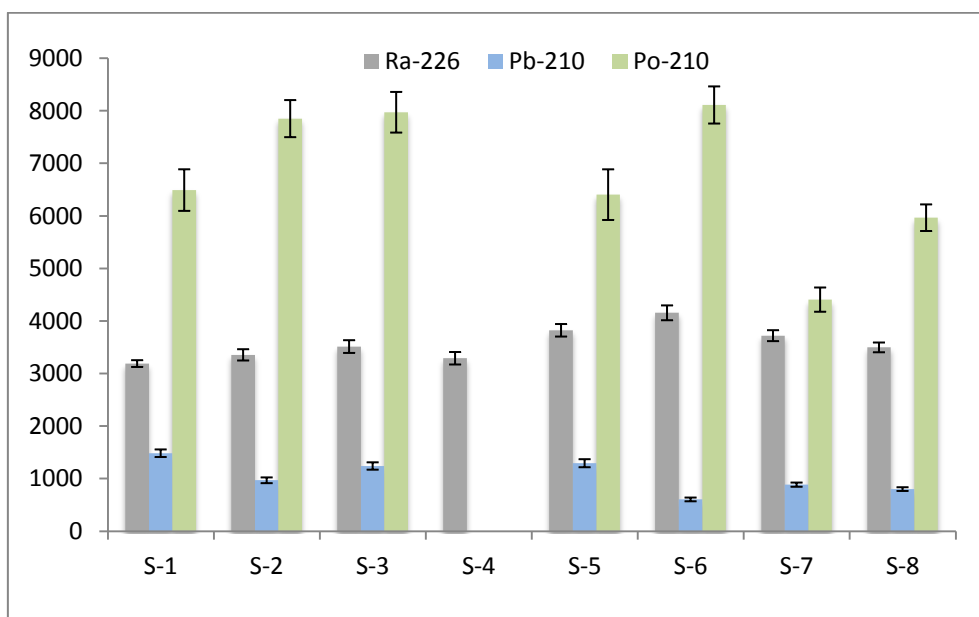


Figura 5.3. Concentracions específiques ($Bq \cdot kg^{-1}$) de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po determinades en diverses mostres de fang (SG-GN) recollides setmanalment a la sortida de la planta de tractament de residus (EDAR)

Pel cas dels fangs no es manté l'equilibri secular que es troba a la roca fosfòrica. L'activitat del ^{226}Ra en fangs que surten de la planta de tractament es manté força constant al llarg de les vuit setmanes d'estudi i dobla en molts casos l'activitat en de la roca fosfòrica. Els valors del ^{210}Pb es troben per sota dels valors inicials de roca fosfòrica mentre que en el cas del ^{210}Po les activitats són en alguna de les setmanes analitzades

quatre vegades superior a les inicials. Per tant al llarg del procés podem afirmar en base als resultats experimentals obtinguts que es concentren considerablement el ^{226}Ra i en especial el ^{210}Po mentre que el ^{210}Pb es dilueix lleugerament respecte a la roca fosfòrica.

En aquest cas l'equilibri secular es trenca perquè part de ^{226}Ra es queda a la fracció líquida i també dins del procés de producció com s'exposa a l'apartat 5.1.2. El ^{210}Pb té predilecció per sortir del procés de producció a través del fosfat bicàlcic. En canvi el ^{210}Po surt de forma gairebé íntegra del procés a través dels fangs.

La causa principal de que surtin activitats específiques tan altes respecte les inicials de roca fosfòrica es que els fangs de la EDAR tenen un flux de sortida la meitat en volum respecte la roca fosfòrica que entra. La EDAR té l'objectiu de concentrar totes les partícules que es troben en la part líquida que li entren en la part sòlida fins complir amb la Guia de Seguretat núm. 7.7. del CSN per les "l' aigua de boca" que consisteix en que la dissolució de les aigües amb el cabal doni una activitat menor a $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en ^{226}Ra . Això demostra que la EDAR aconsegueix atrapar amb èxit gran part dels radionúclids de la part líquida a la part sòlida.

Aigües (WT-GN)

L'Activitat de ^{226}Ra en aigües de sortida de la planta de tractament de residus (EDAR) s'observa a la figura 5.4.

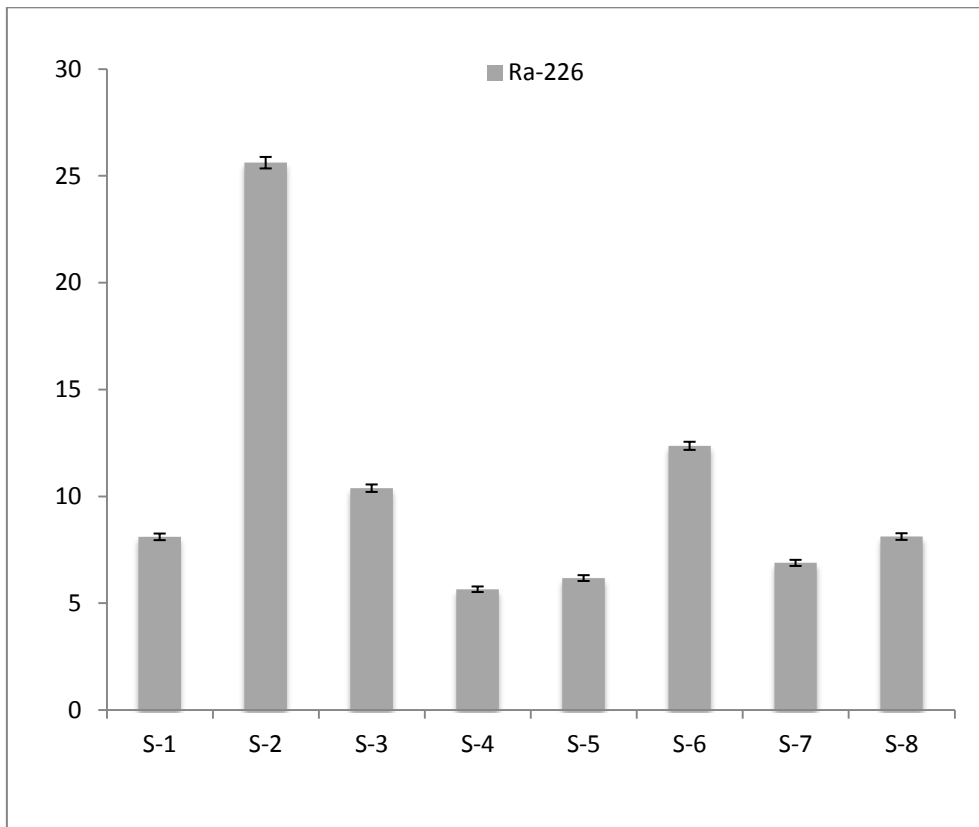


Figura 5.4. Concentracions màssiques ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de ^{226}Ra determinades en diverses mostres d'aigües recollides setmanalment a la sortida de la planta de tractament de residus (EDAR).

No es manté l'equilibri secular ja que segons Casacuberta et al. (2011) les activitats de ^{210}Pb i ^{210}Po es troben al voltant dels $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en aigües de sortida de la EDAR. Això és degut a la baixa solubilitat dels dos components en el medi d'estudi (Casacuberta et al., 2011). En canvi el ^{226}Ra és més soluble i tendeix a acumular-se a les aigües de sortida de la planta (WT-DCP) amb una concentració específica de $50 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ que després és minimitzada per la EDAR fins als valors que s'observen a la Figura 5.4

La variabilitat de l'activitat específica de ^{226}Ra és molt alta en aigües, a destacar el pic de $25,61 \pm 0,27 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de la Setmana 2. L'activitat és molt reduïda comparada amb la de la roca fosfòrica ja que les aigües de sortida de la EDAR tenen un flux de massa de 37 a 2 respecte la roca fosfòrica Figura 5.4. Per tant, el factor de dilució del ^{226}Ra és determinant.

5.1.1.1 Evolució temporal de l'activitat de ^{226}Ra en les aigües de sortida de la EDAR

En les mostres que es van recollir durant les vuit setmanes a les aigües de sortida de la EDAR es va detectar un pic de $25,61 \pm 0,27 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. A fi de determinar més acuradament la evolució temporal del ^{226}Ra en les aigües de sortida es van duu a terme 3 estudis més, un estudiant la variabilitat al llarg d'un dia (Taula 5.1) i un altre al llarg de dues hores (Taula 5.2). També es van agafar mostres abans i després de les filtrades dels fangs (Taula 5.3).

Taula 5.1. Evolució de les activitats específiques de ^{226}Ra en aigües de sortida de la EDAR durant 24 hores

Dia-Hora	^{226}Ra	
1-10	21,5	$\pm 0,2$
1-12	19,0	$\pm 0,2$
1-14	18,9	$\pm 0,2$
1-16	19,9	$\pm 0,2$
1-18	19,4	$\pm 0,2$
1-20	23,0	$\pm 0,3$
1-22	26,2	$\pm 0,3$
2-0	26,2	$\pm 0,3$
2-2	25,5	$\pm 0,3$
2-4	26,9	$\pm 0,1$
2-6	18,9	$\pm 0,1$
2-8	23,1	$\pm 0,1$
2-10	20,7	$\pm 0,1$

Taula 5.2. Evolució de les activitats específiques de ^{226}Ra en aigües de sortida de la EDAR durant 2 hores

Hora	^{226}Ra	
10.00	18,9	$\pm 0,1$
10.15	18,7	$\pm 0,1$
10.30	17,8	$\pm 0,1$
10.45	17,2	$\pm 0,1$
11.00	18,6	$\pm 0,1$
11.15	17,9	$\pm 0,1$
11.30	16,0	$\pm 0,1$
11.45	17,9	$\pm 0,1$
12.00	17,4	$\pm 0,1$

Taula 5.3 activitats específiques de ^{226}Ra al inici i al final de procés de filtratge de fangs

Filtrada- Lloc	^{226}Ra	
1-inici	6,2	0,05
1-final	11,9	0,1
2-inici	8,5	0,1
2-final	9,4	0,1

La variabilitat de concentracions de ^{226}Ra es significant en l'estudi de la variabilitat durant 24 hores mentre que en l'estudi de 2 hores es mostra constant. Es pot concloure que les aigües de sortida de la EDAR no mostren en el període d'estudi una variabilitat gran en períodes curts de minuts però si que al llarg de 24 hores mostra una tendència a l'alça des de la tarda fins la matinada i una tendència a la baixa des de la matinada fins la tarda. L'excepció d'aquesta tendència es la mostra del segon dia a les 6:00 (2-6), per sota de la tendència. Una hipòtesis que expliqui això és que l'activitat de les altres plantes del complex disminueixi durant la nit i per tant arribin menys residus líquids a la EDAR, el que afavoriria la concentració del ^{226}Ra (Taula 5.2).

Respecte a la Taula 5.3, s'observa com el procediment de filtratge de fangs concentra el ^{226}Ra en les aigües. Aquest procediment és un dels causants de la important presència de ^{226}Ra a les aigües de sortida de la EDAR.

S'ha estudiat si el vessament de les aigües de sortida de la EDAR al Riu Ebre són compatibles amb el que estableix la Guia de Seguretat núm. 7.7. del CSN per les "l'aigua de boca". S'ha suposat el cas més conservador, amb un caudal del Riu Ebre mínim ($111,18 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) i el màxim d'activitat específica de ^{226}Ra en aigües de sortida de la EDAR quantificat en el present estudi ($26,90 \pm 0,09$), mentre que s'ha considerat el caudal de sortida mitjà, de $320,60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (ENUSA, 2008). La situació més conservadora causaria un increment de $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ de 0,022 de ^{226}Ra , per sota del 0,1 marcat com a límit i per tant quedaria classificat dins la guia com a situació de NO ACTUACIÓ.

5.1.2 Fluxos dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en el procés industrial

Els resultats dels fluxos estudiats a la planta de producció de fosfat bicàlcic i a la EDAR es presenten en les Taules 5.4, 5.5 i 5.6.

Han sigut estudiats els fluxos dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po corresponents a les setmanes 1, 3, 5 i 7 i també s'ha elaborat un flux mitjà per a cadascun dels radionúclids que té en compte les setmanes anteriors. La OIR és la proporció de les sortides respecte a les entrades i s'ha determinat per a cadascun dels radionúclids en els fluxos setmanals i per la mitjana.

Radi-226

Els resultats dels fluxos d'entrada i sortida, així com la relació entre ambdós, es troba de forma detallada a la Taula 5.4.

Taula 5.4. Balanç de ^{226}Ra en $\text{kBq}\cdot\text{h}^{-1}$ dins la planta de producció de fosfat bicàlcic de Flix que inclou el flux d'entrada (Roca fosfòrica), els fluxos de sortida (Fosfat bicàlcic, Fangs i Aigües) i la OIR (fluxos de sortida / fluxos d'entrada)

Component	Setmana 1		Setmana 3		Setmana 5		Setmana 7		Mitjana	
Roca fosfòrica (PR)	25.051	± 1.096	24.485	± 957	23.392	± 749	18.740	± 639	24.125	± 781
Fosfat bicàlcic (DCP)	503	± 41	563	± 34	743	± 54	619	± 35	640	± 184
Fangs (SG-GN)	9.336	± 190	10.283	± 355	11.189	± 349	8.147	± 228	10.424	± 818
Aigües (WT-GN)	2.278	± 43	2.917	± 49	1.735	± 38	1.914	± 40	2.216	± 518
Entrada	25.051	± 1.096	24.485	± 957	23.392	± 749	18.740	± 639	24.125	± 781
Sortida	12.116	± 199	13.762	± 360	13.667	± 971	10.681	± 234	13.280	± 986
OIR	0,48	$\pm 0,05$	0,56	$\pm 0,03$	0,58	$\pm 0,05$	0,57	$\pm 0,05$	0,55	$\pm 0,09$

Els resultats dels fluxos pel que respecte el ^{226}Ra mostren que els fluxos d'entrada són similars al llarg de les quatre setmanes d'estudi. El flux de sortida també és similar al llarg del temps de l'estudi però conté en mitjana $0,55 \pm 0,09$ per cada $\text{kBq}\cdot\text{h}^{-1}$ que entra a la planta de producció. Això vol dir que surt del procés un 55% del ^{226}Ra que entra, mentre la resta es queda dins la planta.

La tendència de la planta a la vegada que processa la roca fosfòrica per obtenir el fosfat bicàlcic és acumular ^{226}Ra . Una primera hipòtesis es basaria en la recirculació (RE) dins del procés productiu en un 10% del ^{226}Ra total que entra a través de la roca fosfòrica (Casacuberta, 2011). Una altra via per la qual el ^{226}Ra pot quedar-se dins el procés de producció és la acumulació de sulfats de bari en canonades formant crostes, sobretot

en les parets dels digestors (Casacuberta, 2011). Aquestes crostes dins la planta es formen a través de sulfat de calci, fluorurs i un mixt de fosfats i fluorurs (Beddow et al., 2006). En altres indústries NORM com les del petroli i el gas també es donen formació de crostes amb altes concentracions de ^{226}Ra (Gazineu et al., 2005). L'últim mecanisme pel qual el ^{226}Ra es queda dins el procés de producció és l'absorció del ^{226}Ra per part de la goma que recobreix les canonades per on passen fluids àcids dins el procés de producció. Es tracta d'un compost plàstic mixt de cautxú i niló.

Si s'analitzen els fluxos interns setmanalment, s'observa que la Setmana 7 presenta uns fluxos en general molt menors degut al menor volum de producció de la planta i per tant a la reducció del volum dels fluxos de tot tipus dins la planta, el de Bq inclòs. Els fluxos de les Setmanes 1, 3, i 5 són molt similars si comparem component per component.

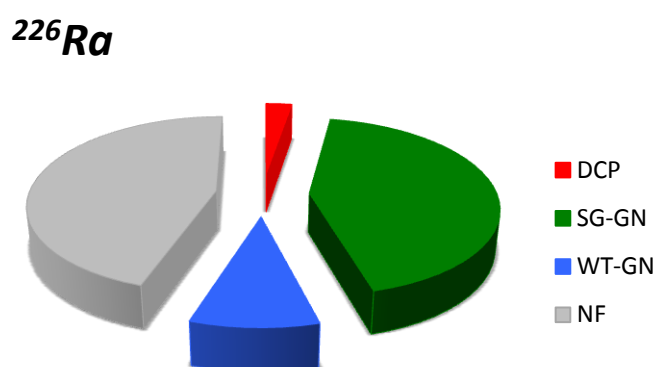


Figura 5.5. Proporció dels fluxos de sortida de ^{226}Ra (DCP, SG-GN i WT-GN) i del no detectat (NF) en funció del flux d'entrada (PR) en mitjana de les Setmanes 1, 3, 5 i 7.

La Figura 5.5 permet estudiar en detall els fluxos de sortida mostra com el 45 % del ^{226}Ra que ha entrat al procés no es troba en cap dels fluxos (NF). Del ^{226}Ra detectat en els fluxos de sortida, un 43 ± 4 % fa a través dels fangs (SG-GN) i la resta surt del procés en un 3 ± 1 % pel fosfat bicàlcic (DCP) i en un 9 ± 2 % a través de les aigües (WT-GN).

Aquesta distribució es pot associar a que el ^{226}Ra té un comportament químic dins el procés industrial molt semblant al del Ca^{+2} que es troba en forma de CaCl_2 , (N. Casacuberta et al., 2011 i Gäfvert et al., 2001). El CaCl_2 es troba en l'efluent líquid que surt del procés industrial i va a parar a la planta de tractament de residus (EDAR) on part d'aquest precipita i acaba als fangs que surten de la planta de tractament (SG-GN). Això explica que hi trobem una proporció molt alta del ^{226}Ra mentre que les proporcions als altres fluxos de sortida siguin comparativament molt menors.

Plom-210

Els resultats corresponents als fluxos d'entrada i sortida dels procés de producció així com les ràtios entre ells pel que respecta el ^{210}Pb es troben en la Taula 5.5.

Taula 5.5. Balanç de ^{210}Pb en $\text{kBq}\cdot\text{h}^{-1}$ dins la planta de producció de fosfat bicàlcic de Flix que inclou el flux d'entrada (Roca fosfòrica), els fluxos de sortida (Fosfat bicàlcic, Fangs i Aigües) i la OIR (fluxos de sortida / fluxos d'entrada). *Dada de Casacuberta et al. (2011), es desconeix la incertesa.

Component	Setmana 1		Setmana 3		Setmana 5		Setmana 7		Mitjana	
Roca fosfòrica (PR)	21.402	± 838	22.962	± 975	20.818	± 893	21.661	± 1.133	23.107	± 2.904
Fosfat bicàlcic (DCP)	12.064	± 468	12.789	± 471	25.892	± 945	15.420	± 602	17.361	± 3.887
Fangs (SG-GN)	4.345	± 211	3.634	± 205	3.788	± 223	1.941	± 87	3.590	± 731
Aigües (WT-GN)	28	± *	28	± *	28	± *	28	± *	28	± *
Entrada	21.402	± 838	22.962	± 975	20.818	± 893	21.661	± 1.133	23.107	± 2.904
Sortida	16.437	± 513	16.451	± 513	29.709	± 971	17.389	± 608	20.979	± 3.955
OIR	0,77	± 0,08	0,72	± 0,08	1,43	± 0,15	0,80	± 0,10	0,91	± 0,21

Els fluxos d'entrada al llarg de les quatre setmanes d'estudi i de mitjana són similars. Respecte als fluxos de sortida es manté una certa regularitat exceptuant el flux de fosfat bicàlcic de la Setmana 5 que es troba molt per sobre de les altres setmanes i eleva considerablement el flux de sortida total. S'esperava un flux de $\text{kBq}\cdot\text{h}^{-1}$ més baix per la Setmana 7 degut al menor flux general de la planta però només es compleix pels fangs.

En el cas del ^{210}Pb la relació entre fluxos de sortides i entrades ens mostra que són molt similars (la ràtio mitjana té un valor de $0,91 \pm 0,21$) . Per tant no es queda retingut al llarg del procés de producció i pràcticament tot el ^{210}Pb que entra al procés en torna a sortir.

Les nou centèsimes de ^{210}Pb que falten per arribar a la unitat i no es troben als fluxos de sortida es poden atribuir a la incertesa i en part a la recirculació (RE). Si ens fixem en la incertesa de la relació mitjana entre fluxos de sortida i d'entrada veiem que avarca la unitat. Per tant es pot considerar que una porció molt petita es quedi suspesa re circulant dins el procés, ja que el flux de recirculació correspon a un 36% del d'entrada (Casacuberta, 2011), però que gairebé tot el ^{210}Pb que entra al procés en surt de nou i per tant la planta no l'acumula.

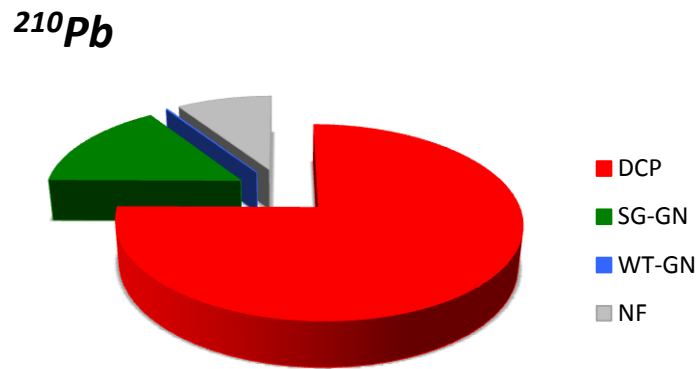


Figura 5.6. Proporció dels fluxos de sortida de ^{210}Pb (DCP, SG-GN i WT-GN) i del no detectat (NF) en funció del flux d'entrada (PR) en mitjana de les Setmanes 1, 3, 5 i 7.

Si s'estudia en detall els fluxos de sortida, gran part del ^{210}Pb surt del procés de producció a través del fosfat bicàlcic (DCP, $75 \pm 19\%$) com podem observar a la Figura 5.6. També s'ha determinat que el $16 \pm 3\%$ del flux de ^{210}Pb d'entrada es troba en els fangs (SG-GN) i el $0,12 \pm 0,02\%$ surt a través de les aigües (WT-GN). Per tant quedaria un 9% del flux d'entrada que no s'ha trobat (NF) en els fluxos de sortida.

Els resultats exposats en la figura 5.6. es poden explicar degut a que el Pb com a component químic es troba saturat de forma constant al llarg del procés de producció i segueix el flux del P_2O_5 (Casacuberta, 2011). Això fa que es precipiti junt amb el fosfat en la forma PbHPO_4 o com a CaF_2 , que llavors re circula (RE) fins al digestor inicial i torna a passar per tot el procés de producció. Per tant la majoria del ^{210}Pb surt del procés productiu a través del fosfat bicàlcic. La seva condició de sobresaturat durant tot el procés dona lloc a que la resta del ^{210}Pb surti de la planta de producció i també del procés de producció a través dels fangs i per això es detecta el restant als fangs i una porció molt mínima a les aigües.

Poloni-210

Els resultats corresponent al càlcul dels fluxos d'entrada i de sortida de ^{210}Po en la planta de producció de fosfat bicàlcic es troben exposat a la Taula 5.6.

Taula 5.6. Balanç de ^{210}Po en $\text{kBq}\cdot\text{h}^{-1}$ dins la planta de producció de fosfat bicàlcic de Flix que inclou el flux d'entrada (Roca fosfòrica), els fluxos de sortida (Fosfat bicàlcic, fangs i aigües) i la OIR (fluxos de sortida / fluxos d'entrada). * Dada de Casacuberta et al. (2011), es desconeix la incertesa.

Component	Setmana 1		Setmana 3		Setmana 5		Setmana 7		Mitjana	
Roca fosfòrica (PR)	20.725	± 1.195	21.455	± 894	20.410	± 1.220	20.261	± 879	22.019	± 2.353
Fosfat bicàlcic (DCP)	4.554	± 1.185	2.401	± 963	2.878	± 2.323	2.049	± 1.327	3.080	± 2.475
Fangs (SG-GN)	18.994	± 1.157	23.328	± 1.132	18.741	± 1.410	9.648	± 505	18.490	± 4.282
Aigües (WT-GN)	28	± *	28	± *	28	± *	28	± *	28	± *
Entrada	20.725	± 1.195	21.455	± 894	20.410	± 1.220	20.261	± 879	22.019	± 2.353
Sortida	23.576	± 1.657	25.757	± 1.486	21.647	± 2.718	11.725	± 1.420	21.597	± 4.946
OIR	1,14	± 0,21	1,20	± 0,17	1,06	± 0,29	0,58	± 0,15	0,98	± 0,25

Els resultats que trobem a la planta de producció respecte a les entrades de ^{210}Po al procés són molt constants, mentre que a les sortides hi trobem més variabilitat, especialment a la Setmana 7, lleugera en el fosfat bicàlcic i molt accentuada en els fangs. Això es pot atribuir a que la Setmana 7 té un volum de producció menor que la resta i per això es produeix aquesta davallada en els fluxos. Si analitzem la proporció els fluxos de sortida i d'entrada (OIR) i tenim en compte les incerteses tots estan dins l'àmbit o són molt pròxims a la unitat, en especial la mitjana ($0,98 \pm 0,25$). Per tant es pot afirmar que el procés no acumula ^{210}Po a la planta de producció de fosfat bicàlcic i que gairebé tot el que entra acaba sortint.

^{210}Po

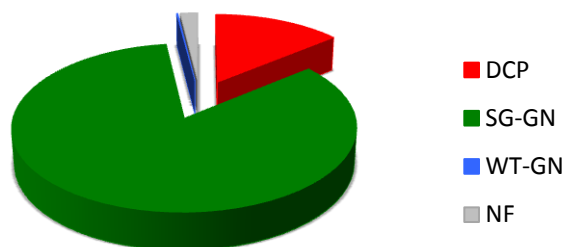


Figura 5.7. Proporció dels fluxos de sortida de ^{210}Po (DCP, SG-GN i WT-GN) i del no detectat (NF) en funció del flux d'entrada (PR) en mitjana de les Setmanes 1, 3, 5 i 7.

Si estudiem les proporcions dels fluxos de sortida, en el cas del ^{210}Po el més important són els fangs (SG-GN, 84 ± 21 %). Respecte als altres fluxos es rellevant el fosfat bicàlcic (DCP) amb un 14 ± 11 % de flux de ^{210}Po . La resta del flux de sortida són les aigües (WT-GN) amb un $0,13 \pm 0,01$ % i que no s'ha detectat (NF) un 2%.

La majoria del ^{210}Po acaba en els fangs, seguint la línia dels fangs. A Poole et al. (1995) s'afirma que el 98% precipita amb el fosfoguix, que a la planta estudiada equivaldria als fangs de planta (SG-DCP) que després de passar per la EDAR donen lloc als fangs de sortida de la EDAR (SG-GN). En el cas del present estudi, és on aniria a parar el ^{210}Po encara que en un percentatge menor que el de Poole et al. (1995) perquè una part del ^{210}Po inicial a Flix va a parar al fosfat bicàlcic, però mostrant unes activitats específiques molt irregulars al llarg del període d'estudi.

5.1.3 Conclusions

Les activitats dels isòtops de la cadena de desintegració del ^{238}U estudiats (^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po) es troben en equilibri secular per sobre dels $500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ a la roca fosfòrica. Per tant l'empresa que gestiona la planta està obligada a realitzar un estudi segons estipula el RD 783/2001. Es corrobora que la roca fosfòrica sedimentària mostra unes activitats de radionúclids de la cadena del ^{238}U altes (UNSCEAR, 1982). També es pot observar que degut a les diferents propietats químiques dels radionúclids quantificats l'equilibri secular no es manté al llarg del procés de producció de fosfat bicàlcic ja que a les sortides (fosfat bicàlcic, fangs i aigües) els radionúclids estudiats donen activitats diferents. Els resultats obtinguts es troben en concordança amb estudis anteriors que havien quantificat les activitats dels radionúclids estudiats a les entrades i sortides de la planta de producció de fosfat bicàlcic d'Ercros a Flix (Casacuberta et al., 2011) (ENUSA, 2008).

El factor que fa variar les activitats específiques en mitjana dels radionúclids en comparació d'uns amb els altres a part de les propietats químiques són les diverses dilucions i concentracions, que es duen a terme al llarg del procés de producció i que fan que el fluxos de massa de sortida siguin diferents al d'entrada (Taula 5.4).

Les activitats en les aigües i fangs mereixen un estudi degut a les seves concentracions de radionúclids. En el cas de les aigües s'ha estudiat la seva variabilitat i concentració de ^{226}Ra i s'ha comparat amb l'exposat a la Guia de seguretat núm. 7.7. del CSN per les "Aigües de beguda" amb el resultat de que el vessament es troba dins els marges establerts dins la categoria de NO ACTUACIÓ. Per part dels fangs s'hauria d'avaluar l'impacte radiològic de l'abocament al Racó de la Pubilla a Flix degut a que les concentracions, especialment de ^{210}Po són rellevants.

El ^{210}Po al fosfat de calci i el ^{226}Ra en aigües són els únics casos que mostren variabilitats considerables al llarg de les vuit setmanes d'estudi. En el cas del ^{226}Ra s'ha estudiat amb més detall i no hi ha canvis bruscos de concentració en 24 hores però sí variacions graduals significatives.

Pel que respecta els fluxos i balanços de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po dins del procés de producció de fosfat bicàlcic a Flix, el balanç de ^{226}Ra és negatiu degut a la recirculació, acumulacions de sulfats de bari i l'absorció per part de la goma que recobreix les canonades de la planta que transporten àcid. En el cas del ^{210}Pb el balanç es lleugerament negatiu degut a la recirculació i en ^{210}Po el balanç d'entrades i sortides és molt equilibrat.

La variabilitat dels fluxos al llarg de les vuit setmanes d'estudi no ha mostrat una gran variabilitat en la majoria dels casos. Es diferencien d'aquesta tendència el ^{210}Pb a la Setmana 3 i en el cas del ^{210}Po a la Setmana 7. Respecte al ^{210}Po es deu al menor ritme de producció de la planta.

Els resultats de les proporcions d'entrades i sortides (OIR) del balanç mitjà es troben en concordança amb altres estudis previs, encara que aquest no determinen la variabilitat del balanç en una escala temporal (Gäfvert et al., 2001 i Casacuberta et al., 2011)

L'acumulació de ^{226}Ra que segons els resultats obtinguts es produeix de forma permanent a la planta en una quantitat tan rellevant ($10.845 \text{ kBq}\cdot\text{h}^{-1}$) pot resultar en un increment en la dosi pels treballadors per sobre el que es marca com a llindar la Directiva (96/29) Euratom ($1 \text{ mSv}\cdot\text{any}^{-1}$).

5.2 ^{210}Pb i ^{210}Po atmosfèric

S'ha realitzat un estudi de la distribució atmosfèrica de ^{210}Pb i ^{210}Po a la planta de fosfat bicàlcic.

5.2.1 ^{210}Pb i ^{210}Po en pols atmosfèrica

S'han quantificat i estudiat les activitats específiques de ^{210}Pb i ^{210}Po en la pols atmosfèrica (TSP= Total Suspended Particles) en diferents punts de la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix. Els resultats es mostren a la Taula 5.7. El fons que s'ha utilitzar com a referència en l'anàlisi de les dades és de $0,5 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ per a ^{210}Pb (Indústries de l'àcid fosfòric, CSN, 2011). Per al ^{210}Po s'ha suposat el mateix fons degut a que s'haurien de trobar aproximadament en equilibri secular en un ambient no alterat.

Taula 5.7. ^{210}Pb i ^{210}Po ($\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$) en diferents punts de la planta de producció de fosfat bicàlcic

Mostra	Localització	210Pb			210Po		
F-1	Escales al costat R-2 (planta 3)	0,67	±	0,04	0,79	±	0,05
F-2	Sota el Reactor 2	0,71	±	0,04	0,58	±	0,04
F-3	Zona de descàrrega de fosforita	34,9	±	1,4	100	±	6
F-4	Zona d'empaquetatge de fosfat bicàlcic	39,1	±	1,8	23,2	±	4,0
F-5	Oficines	4,67	±	0,20	2,35	±	0,56
F-6	Entre Dorr-1 i Dorr-4	5,48	±	0,32	0,76	±	0,52
F-7	Entre B-18 i B-20	1,69	±	0,08	<0,007		
F-8	Zona de càrrega de camions	147	±	6	<0,016		

Les concentracions específiques ($\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$) de ^{210}Pb i ^{210}Po trobades en diferents punts de la planta de Flix mostren una àmplia variabilitat al llarg de la planta. Les concentracions de ^{210}Pb i ^{210}Po en filtres d'aire oscil·len entre 0,67 i $147 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ de ^{210}Pb i entre 0,76 i $100 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ de ^{210}Po . En la zona dels digestors (F-1) no s'han detectat concentracions rellevants. En canvi en la zona de descàrrega de roca fosfòrica (F-3) s'ha detectat un increment substancial sobre el fons. Aquesta variació es deu al fet que prop de la zona de descàrrega hi ha la zona de mòlta, que dispersa molta pols provinent de la trituració de la roca fosfòrica. Com es veu a la Taula 5.7 aquesta pols conté altes concentracions específiques de ^{210}Pb i ^{210}Po . A la zona d'empaquetatge del fosfat bicàlcic també es detecten concentracions significants de ^{210}Pb i ^{210}Po (a l'aire provinents del fosfat bicàlcic que en conté quantitats rellevants). La zona d'oficines (F-5) mostra unes concentracions per sobre el fons. Aquest increment es pot explicar perquè comuniquen amb les unitats d'assecat de fosfat bicàlcic i també perquè els treballadors acumulen la pols que porten adherida de la resta de la planta a les oficines. Respecte a la zona dels decantadors (Dorr-1 i Dorr-2)(F-6) s'observa un lleuger

increment sobre el fons degut a que es tracta d'una zona envoltada pels decantadors i altres edificis de la planta que no faciliten les corrents d'aire i s'acumula pols procedent d'altres fases del procés productiu. A la zona de precipitació (entre B-18 i B-20) s'ha detectat ^{210}Pb lleugerament sobre el fons. La zona de precipitació es troba al costat de les unitats d'assecat del fosfat bicàlcic i es desprèn pols cap a la zona de precipitació. Degut al fet que el fosfat bicàlcic conté activitats rellevants de ^{210}Pb i en menys proporció de ^{210}Po es per això que la senyal de ^{210}Pb que es detecta és més important. El mateix de forma més evident a la zona de càrrega de camions (F-8) on la pols de fosfat bicàlcic és molt abundant i s'observa l'activitat de ^{210}Pb més alta en aire de la planta.

5.2.2 Conclusions

La distribució de ^{210}Pb i ^{210}Po a la planta està estrictament relacionada amb el procés de producció de fosfat bicàlcic. Els punts més influenciats per l'emmagatzematge de la roca fosfòrica mostren nivells elevats de ^{210}Pb i ^{210}Po mentre que els punts més propers a focus de dispersió de fosfat bicàlcic mostren nivells més elevats de ^{210}Pb . La zona de mòlta de roca fosfòrica, la zona d'empaquetatge del producte final i la zona de càrrega de camions són les zones que presenten unes activitats específiques de ^{210}Pb i ^{210}Po en pols.

A diferència de la planta de la indústria de l'àcid fosfòric de Fertiberia a Huelva, la planta de Flix mostra activitats molt elevades de ^{210}Pb atmosfèric (Indústries del àcid fosfòric, CSN, 2011).

5.3 Estudi de la distribució de la dosi absorbida per irradiació externa

En aquest apartat s'han estudiat la distribució de les taxes de dosi absorbida per irradiació externa a la planta de producció de fosfat bicàlcic i la seva relació amb el ^{226}Ra .

5.3.1 Taxes de dosi absorbida per irradiació externa i relació amb el ^{226}Ra

En la Taula 5.8 es troben exposats els resultats taxes de dosi absorbida per irradiació externa planta de fosfat bicàlcic de Flix diferenciats en els sectors que conformen la planta.

Taula 5.8. Increments mitjans, respecte al fons, de les taxes de dosi absorbida per irradiació externa ($\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) en diferents zones de la planta de producció de fosfat bicàlcic d'Ercros S.A. a Flix

Zona	Taxa de dosi absorbida ($\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$)		
Zona de mòlta	0,15	±	0,1
Zona de digestors	1,84	±	0,91
Zona del Dorr-1	5,1	±	8,5
Zona de Dorr-2 i línia de precipitació nova	1,6	±	1,3
Zona de Dorr-4 i línia de precipitació antiga	0,5	±	0,8
Zona d'oficines i secament	0,06	±	0,01
Zona de recollida i empaquetatge del fosfat bicàlcic	0,03	±	0,02

Els resultats obtinguts en l'estudi de la distribució de taxes de dosi absorbida per irradiació externa de la planta de fosfat bicàlcic mostren una variabilitat destacada entre els diferents sectors de la planta.

En general s'observa que les zones on la dosi efectiva es major, correspondrien als punts d'acumulació de ^{226}Ra (zona de digestors, zona de Dorr-1 i Zona de Dorr-2).

Per exemple, a la zona dels digestors la mitjana més alta es deu als valors alts i constants que es van registrar a tota la zona dels digestors a la formació de crostes (scales) a les parets interiors del digestor (Casacuberta, 2011). Això explica que les dades obtingudes en posar el detector en contacte amb la paret siguin majors que les obtingudes quan aquest es col·loca a 1 metre de distància. El valor elevat dels residus acumulats al costat dels digestors s'explica perquè es tracta precisament d'aquests precipitats que s'extreuen dels digestors i que contenen concentracions de ^{226}Ra significatives.

Per altra banda en les zones dels Dorr-1, Dorr-1A, Dorr-2 i Dorr-3 es registra una dosi alta en zones properes a algunes canonades. Hi va a parar tot el producte resultant de la digestió i es decanta la fracció no digerida de la digerida (sobrenedant). Per tant són zones per les que transiten materials molt àcids. Les canonades estan recobertes per una goma de cautxú i niló per evitar l'erosió àcida. Una de les hipòtesis per explicar que aquesta zona hagi donat uns resultats elevats és que el ^{226}Ra queda absorbit per la goma. Els pics de dosi també poden ser conseqüència de que s'hagin format abundants crostes a l'interior de la canonada (Beddow et al., 2006), que justificarien la dosi màxima registrada en contacte amb una de les canonades de $27 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$.

L'ús habitual a la planta de roca fosfòrica sedimentaria provinent de Marroc provoca que les crostes que es formen tinguin una major concentració de ^{226}Ra i per tant la dosi sigui major. Que l'ús d'altres tipus de roca sigui esporàdic fa que es produeixi un efecte memòria, que encara que s'utilitzés una roca fosfòrica ígnia la taxa de dosi no disminuiria significativament (Indústries de l'àcid fosfòric, CSN, 2011).

A més a més moltes d'aquestes canonades daten dels anys vuitanta i per tant l'acumulació de crostes amb ^{226}Ra pot ser considerable. També es detecta un pic de dosi en la zona de fangs al Dorr-3. Aquest fang són els que aniran cap a la EDAR i que contenen altes concentracions de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po .

Una altre zona que presenta una mitjana significativa és on es produeix la majoria de la precipitació del fosfat bicàlcic (Zona de Dorr-4 i línia de precipitació antiga). Coneixent la concentració de sortida de radionúclids en el fosfat bicàlcic (Taula 10.2 de l'annex) es pot relacionar aquesta dosi amb el flux de fosfat bicàlcic en aquesta zona.

Els increments lleugers sobre el fons registrats a la Zona de mòlta, a la Zona d'oficines i secament i a la Zona de recollida són conseqüència del fons d'irradiació gamma provinents de l'acumulació de ^{226}Ra a la planta.

5.3.2 Difusió de la dosi efectiva per irradiació externa i classificació de les zones

S'ha realitzat un mapa de la difusió de dosi per irradiació externa per visualitzar la distribució de la dosi absorbida per irradiació externa i els valors de les mostres de la Taula 5.8.

En la figura 10.7 a l'annex es troben classificades les zones radiològiques segons els colors que s'estableix en l'apartat 2 del article 9 del Reglament sobre protecció sanitària contra radiacions ionitzants, RD 783/2001.

En aquest cas trobem en taronja trobem les zones amb una taxa per sota dels $0,5 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$, equivalent a una dosi de $1 \text{ mSv}\cdot\text{any}^{-1}$ si considerem que un treballador hi roman 2000 hores l'any. En color gris hi trobem les zones que mostren una taxa entre 0,5 i 3

$\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ que equival anualment a 1 i 6 $\text{mSv}\cdot\text{any}^{-1}$. Hi trobem dues categories més, en color verd les zones amb una taxa compresa entre 3 i 25 $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ i (entre 6 i 50 $\text{mSv}\cdot\text{any}^{-1}$) i en color groc les zones amb una taxa superior a 25 $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ que equivaldria a més de 50 $\text{mSv}\cdot\text{any}^{-1}$.

S'ha detectat que una àmplia zona de la Planta 0 supera el llindar dels 0,5 $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$. Per tant hi ha la possibilitat per part dels treballadors de superar la dosi de 1 $\text{mSv}\cdot\text{any}^{-1}$ tenint en compte 2000 hores de treball anual (Directiva (96/29) Euratom).

5.3.3 Conclusions

La presència de ^{226}Ra i els seus descendents de vida curta en la zona de digestors i en les zones de decantació és el causant de el increment de dosi per irradiació externa. Forma crostes i és absorbit per la goma que recobreix les canonades per on transcorre l'àcid. A la resta de la planta es produeix un lleu increment sobre el fons degut al fons gamma existent a la planta per l'acumulació del ^{226}Ra .

Hi ha punts de la planta en els que s'han detectat taxes de dosi específica per irradiació externa superiors a 0,5 $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$. Així hi ha punts a la planta susceptibles a provocar una dosi significativa als treballadors per irradiació externa que cal avaluar a partir dels temps de permanència dels treballadors en zones d'exposició. A partir d'aquesta avaluació caldria plantejar, tot i no ser una instal·lació radioactiva, senyalitzar les àrees de treball seguint les instruccions establertes per la Norma UNE-73-302 en aplicació del Reglament sobre protecció sanitària contra radiacions ionitzants RD 783/2001.

És important que es valorin les tasques de manteniment a la planta, perquè són les activitats que requereixen més temps fora de la zona d'oficines i que poden ser una font important de dosi pels treballadors i pel personal subcontractat extern a la planta. Les operacions que es realitzin prop de les canonades del Dorr-1 , Dorr-1A i Dorr-2 requereixen un estudi previ per tal de que els treballadors no superin el 1 mSv.

En estudis realitzats anteriorment (ENUSA, 2008) es realitzen mesures abans i després d'una neteja de les instal·lacions però no s'aprecien canvis significatius en la taxa de dosi per irradiació externa. Per tant l'efecte memòria de la planta de producció de fosfat bicàlcic és important al igual que en altres plantes de la indústria de l'àcid fosfòric (Bolívar et al., 2009).

5.4 Avaluació dosimètrica del treballador

S'ha quantificat i estudiat la dosi efectiva absorbida per treballadors a planta durant el desenvolupament de diferents operacions. S'ha estudiat la dosi absorbida pels operadors de planta i també per un equip de manteniment quan van realitzar la tasca de neteja dels digestors.

5.4.1 Avaluació dosimètrica de l'operador de la planta

Els operadors de planta són el gruix de la plantilla de treballadors de la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix. L'espai de desenvolupament de les seves tasques durant un torn de treball de 8 hores són la planta de producció la zona dels reactors, les zones de precipitació i el laboratori durant 0,52 , 0,76 i 6,72 hores respectivament.

Taula 5.9. Estimació de dosi efectiva anual ($\mu\text{Sv}\cdot\text{any}^{-1}$) per l'operador de planta a les diferents zones on realitza operacions per dosi externa i per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po .

Espai	Dosi externa	Dosi per inhalació
Zona de Reactors	0,184	7E-10
Zona de precipitació	0,089	9E-07
Laboratori	0,123	2E-08
Dosi total		0,396

S'ha determinat una dosi efectiva anual pels operadors de planta $0,396 \text{ mSv}\cdot\text{any}^{-1}$. Es troba per sota del $1 \text{ mSv}\cdot\text{any}^{-1}$ i dintre dels marges per a treballadors no exposats (Euratom 29/96). La dosi prové en la seva totalitat de la dosi específica per irradiació externa mentre que la dosi per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po té una influència negligible en la dosi global, per sota d'un 0,0001 %.

Una part important de la dosi que rep el treballador té el seu origen en les tasques desenvolupades en la zona de digestors, degut a l'acumulació de crostes (scales) a les parets internes amb concentracions importants de ^{226}Ra (Casacuberta, 2011). Les rondes de precipitacions li suposen al treballador una dosi més baixa, que s'origina en el trànsit de radionúclids de la cadena del ^{238}U i el fons gamma existent a la planta. La major part del torn d'operacions els treballadors la passen al laboratori on la taxa de dosi és reduïda i s'origina en el fons gamma a la planta degut a l'acumulació de ^{226}Ra . La dosi rebuda per inhalació és negligible degut a que els operadors de planta transiten per zones amb poca matèria en suspensió procedent del procés de producció, de manera que la inhalació de pols amb continguts de ^{210}Pb i ^{210}Po es gaurebé negligible.

5.4.2 Avaluació dosimètrica de la neteja dels reactors

S'ha realitzat un estudi dosimètric de la neteja dels digestors que van fer els treballadors de manteniment. Des de les obertures superiors dels digestors a la Planta 3 els operaris de manteniment van rascar durant una hora i trenta minuts les crostes acumulades a les parets interiors dels digestors i de buidatge dels mateixos durant 20 minuts. Els resultats dels dosímetres personals es troben a la Taula 5.10 i els resultats de ^{210}Pb i ^{210}Po associat als aerosols a la Taula 5.11 (mostres F-1 i F-2, que corresponen a la Planta 3 i a sota del reactor 2 respectivament)

Taula 5.11. Dosi efectiva per irradiació externa dels treballadors de manteniment encarregats de la neteja dels reactors. <NR equival a que els resultats es troben per sota del nivell de registre de 0,1 mSv.

Treballador	Ocupació	Dosi externa
Treballador-1	Manteniment	<NR
Treballador-2	Manteniment	<NR
Blanc	-	<NR

Taula 5.12. Dosi efectiva absorbida per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po (mSv) per part dels treballadors durant la neteja dels reactors

Espai	Dosi per inhalació
Reactors Planta 3	4E-12
Sota el R-2	1E-12
Total	5E-12

Es va registrar una dosi menor al nivell de registre del dosímetre. Per tant en la pitjor de les hipòtesis els treballadors de manteniment no haurien superat una dosi de 0,1 mSv durant la operació de neteja. La dosi efectiva per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po associat als aerosols és negligible des d'un punt de vista de protecció radiològica. Per tant no es produeix un increment significatiu de la presència atmosfèrica d'aquest radionúclid durant les tasques relacionades amb la neteja dels digestors a la Planta 3 ni a sota del reactor 2.

5.4.3 Conclusions

Les avaluacions de dosi que s'han realitzat a la planta de fosfat bicàlcic no han mostrat una dosi significativa des del punt de vista dosimètric. L'avaluació conservadora del

torn d'operacions mostra un resultat molt per sota del $1 \text{ mSv}\cdot\text{h}^{-1}$ que marca com a llindar Euratom (29/96) pels treballadors no exposats. Per a ser una avaluació completa faltaria estudiar la dosi per inhalació de la resta de radionúclids de la cadena del ^{238}U i en especial del ^{222}Rn . Segons la IS-33 del Consell de Seguretat Nuclear aquest últim hauria de superar la concentració de $600 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ per a que es considerin mesures d'intervenció.

En l'avaluació dosimètrica de la operació de neteja dels digestors no s'ha detectat cap dosi rellevant. Aquesta operació s'hauria de tornar a estudiar amb dosímetres amb límits de detecció més baixos.

S'haurien d'estudiar altres tasques realitzades per treballadors de la planta perquè si que hi ha zones de la planta susceptibles a superar la dosi llindar considerada pels treballadors no exposats. Caldrà estudiar i planificar d'acord amb els principis de protecció radiològica totes les operacions que realitzin els equips de manteniment, posant especial èmfasi a les operacions en canonades de la zona de precipitació (tancs Dorr-1, Dorr-1A, Dorr-2). També cal dur un control del temps que altres treballadors de la planta no estudiats realitzen tasques a la zona de mòlta, a la zona de descarrega en camions i a la zona d'empaquetatge.

La dosi específica per irradiació externa quantificada en aquest estudi és molt similar a la quantificada a Indústries de l'àcid fosfòric (CSN, 2011) la planta de Huelva. Els càlculs són de $0,207$ i $0,342 \text{ mSv}\cdot\text{any}^{-1}$ pels dos treballadors tipus considerats.

5.5 Proposta de mesures de protecció radiològica

A partir dels resultats obtinguts de les mesures de taxa de dosi específica per irradiació externa en alguns punts de la planta de producció de fosfat bicàlcic de Flix, en el present apartat es proposen una sèrie de mesures de protecció radiològica de cara al treballador. L'objectiu és, per sobre de tot, assolir la mínima dosi assolible pels treballadors (As Low As Reasonably Achievable), complint amb els nivells establerts per la Directiva (29/96)Euratom i que fixen una dosi màxima de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$.

5.5.1 Senyalització

En base als resultats obtinguts en les mesures de dosi efectiva al voltant de la planta es pot determinar en primer lloc una àmplia zona que supera els $0,5 \text{ }\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ i que per tant deixaria de estar classificada com a zona de lliure accés.

Tenint en compte el que s'estipula a l'Annex IV de senyalització de zones del RD 783/2001 i de la norma UNE-73-302 les zones amb risc radiològic es poden classificar i senyalitzar en dues zones.

1) Zona vigilada: hi ha la possibilitat de que es rebin dosis efectives superiors a 1 mSv per any oficial. En taxa de dosi per hora són aquelles zones compreses entre els $0,5$ i $3 \text{ }\mu\text{Sv}$.

En el cas de la planta de fosfat bicàlcic del present estudi aquesta zona estaria localitzada per tot l'edifici de digestors i les Plantes 0 i 1 corresponents a les zones dels tancs de decantació Dorr-1, Dorr-1A, Dorr-2, Dorr-3. Seguint l'estipulat al RD 783/2001 aquesta zona hauria d'estar senyalitzada amb un trèvol de color gris blavós sobre fons blanc. El trèvol ha de disposar de puntes radials per indicar que la contaminació es provinent en exclusiva per risc d'irradiació externa. El senyal corresponent es pot observar a la Figura 5.8.

2) Zona controlada: hi ha la possibilitat de que es rebin dosis efectives superiors a 6 mSv per any oficial. En taxa de dosi per hora són aquelles zones que sobrepassen els $3 \text{ }\mu\text{Sv}$.

Dins de la planta de fosfat bicàlcic es poden localitzar diversos punts que queden classificat com a zona controlada. Es tracta de la canonada de la zona de decantació que connecta el Dorr-1A amb el Dorr-1 ($13 \text{ }\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$), la paret exterior del R-1501 ($3,4$ i $3,2 \text{ }\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) i els residus acumulats sota els digestors ($4 \text{ }\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) a la zona dels digestors. A la zona de decantació trobem la canonada del Dorr-1 ($3,7 \text{ }\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) i la màquina d'aixafar fangs ($4,6 \text{ }\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$). Tots aquests punts s'haurien de senyalitzar amb un trèvol de color verd sobre fons blanc. El trèvol ha de disposar de puntes radials per indicar que la contaminació es provinent en exclusiva per risc d'irradiació externa. El senyal

corresponent es pot observar a la Figura 5.8. La terra ubicada a la zona de digestors és l'única que per ser de caràcter temporal es senyalitza diferent, amb unes tanques o suports que sostindrien una cinta de color verd.



Figura 5.8. Senyalització corresponent a una zona vigilada (gris-blavós), a una zona controlada (verd) i a una zona de permanència limitada (groc) amb perill d'irradiació externa.

Pel que respecta el punt en contacte amb la canonada del Dorr-1 al Dorr-2 ($26 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) és realitzaria una subdivisió dins de la zona controlada. Es senyalitzaria com a zona de permanència limitada. Es tracta d'una classificació corresponent a zones amb risc de dosi per sobre dels 50 mSv per any oficial i es classifica amb un trèvol de color groc sobre fons blanc. El trèvol ha de disposar de puntes radials per indicar que la contaminació es provinent en exclusiva per risc d'irradiació externa. El senyal que hi correspondria el trobem a la Figura 5.8. En aquesta senyalització es podria reforçar amb una línia de color groc que bordegi la zona i un llum groc que la identifiqui.

En qualsevol de les zones classificades estan limitades a persones autoritzades a tal efecte i que hagin rebut les instruccions pertinents en funció del risc existent. En zones controlades aquestes instruccions estaran relacionades amb els procediments de treball establerts. Per tant cal una formació específica dels treballadors de la planta per a que coneguin de més a prop la realitat de la planta i minimitzin els riscos, especialment en les zones controlades.

5.5.2 Substitució de materials de la planta

Una altra mesura per a disminuir el risc radiològic és la substitució progressiva de material contaminat, en especial, per ^{226}Ra .

A la planta de producció s'hi troben molts materials, en especial a la zona de digestors i decantació, que superen els $0,5 \text{ } 26 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$. Molts d'aquests materials daten dels anys vuitanta i han acumulat quantitats importants de ^{226}Ra (el principal radionúclid causant de dosi a la planta). La opció més raonable des del punt de vista de la protecció radiològica seria la substitució d'aquests components per altres resistents a la formació de crostes i sense cap goma que absorbeixi els radionúclids presents en el cicle de producció.

La neteja de les instal·lacions no seria una opció interessant des del punt de vista de la protecció radiològica. Anteriorment es va realitzar una operació de neteja sense una disminució significativa de la taxa de dosi a planta ENUSA (2008). Això és degut a que la utilització gairebé ininterrompuda de roca fosfòrica procedent del Marroc ha produït un fort "efecte memòria" degut a la contaminació continuada a les instal·lacions durant anys (Indústries de l'àcid fosfòric, CSN, 2011).

5.5.3 Substitució de la roca fosfòrica

La planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix utilitza roca fosfòrica com a matèria prima. La roca fosfòrica prové del Marroc. Aquesta roca conté unes activitats procedents de la cadena de desintegració del ^{238}U i els seus descendents al voltant dels $1700 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ segons el present estudi.

Les roques sedimentàries mostren una activitat sempre per sobre dels $1000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en ^{238}U i descendents mentre que la roca ígnia sempre es troba per sota d'aquests valors. Pel que respecta el ^{232}Th són més alts per a les roques ígnies però amb uns valors mitjans al voltant dels $500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La utilització de roca fosfòrica ígnia enlloc de la sedimentària de Marroc actual disminuiria els fluxos de radionúclids a la planta i en especial la quantitat de radionúclids de ^{226}Ra que queden atrapats dins la planta. Després d'una hipotètica substitució de materials podria ser efectiu l'ús de roca fosfòrica ígnia. En un estudi anterior a la planta de Huelva s'ha comparat la taxa de dosi en processament de roca del Marroc i roca de Kola. Les diferències no són significatives degut a "l'efecte memòria" de les instal·lacions després de la constant utilització de roca del Marroc (Indústries de l'àcid fosfòric, CSN, 2011).

Aquesta avaluació correspon al punt de vista de la protecció radiològica. Es obvi que en la elecció de la roca fosfòrica per a la producció de fosfat bicàlcic importen altres factors econòmics com el preu de mercat o el cost de trasllat fins la planta.

5.5.4 Operacions de manteniment

A la planta de fosfat bicàlcic existeixen alguns punts amb taxes de dosi efectiva molt accentuades, en especial a la zona dels digestors i dels decantadors. Les operacions de manteniment a Flix estan caracteritzades per ser operacions molt variables i que sovint no es poden preveure fins que s'han de realitzar.

Per tant és important que sempre que l'equip de manteniment hagi d'actuar s'avalui el risc radiològic de l'operació. Degut a la variabilitat de les tasques realitzades s'han

d'estudiar des del punt de vista de la protecció radiològica de forma prèvia. S'han de preveure quines són les possibles tasques a realitzar i avaluar el possible risc radiològic.

En el cas de Flix el personal de manteniment es extern. Per aquest fet no queden exempts de complir amb les normes operacionals que es determinin en funció del risc radiològic en compliment del RD 783/2001.

5.5.5 Conclusions

Les mesures de protecció radiològica proposades són preventives en els casos de la senyalització i les operacions de manteniment i correctores pel que respecta la substitució de la roca fosfòrica i de materials de la planta. La mesura de protecció radiològica més rellevant és la relacionada amb les tasques de manteniment, que és on hi ha possibilitats de superar dosis especificades a la Directiva (96/29) Euratom per a treballadors no exposats.

6 Conclusions i noves línies de treball

En màxim objectiu del present estudi era estudiar els fluxos de radioactivitat dins la planta de producció de fosfat bicàlcic, i la dosi que se'n deriva als seus treballadors. Com a objectius específics es van contemplar la caracterització radiològica del procés de producció del fosfat bicàlcic, la identificació de les diferents zones d'exposició dels treballadors amb un risc radiològic major, l'avaluació de la dosi la dosi als treballadors i una proposta de mesures de protecció radiològica. Les conclusions sobre els objectius del estudi han estat les següents:

Respecte als fluxos de la planta es pot concloure que el ^{226}Ra s'acumula a la planta de producció de fosfat bicàlcic per dos mecanismes principals, la formació de crostes (Casacuberta et al., 2011) i per absorció per part de la goma que recobreix les canonades de la zona àcida. També s'ha de recalcar que l'equilibri secular es trenca durant el procés de producció. Per una altra banda el ^{210}Pb i el ^{210}Po no s'acumulen significativament a la planta i surten del procés productiu el primer pel fosfat bicàlcic i el segon pels fangs.

En la caracterització radiològica s'ha detectat que les activitats dels isòtops de la cadena de desintegració del ^{238}U estudiats (^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po) del present estudi es troben en equilibri secular per sobre dels $500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (GS-11.02) ($1500\text{-}2000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) a la roca fosfòrica. Per tant queda classificada com a indústria NORM i l'empresa que gestiona la planta està obligada a realitzar un estudi segons estipula el RD 783/2001 seguint la guia GS-11.02.

La variabilitat temporal de fluxos i activitats de radionúclids a les entrades i sortides de la planta només s'ha detectat significativa en el ^{210}Po en el fosfat bicàlcic i el ^{226}Ra a les aigües. En conseqüència s'ha estudiat el ^{226}Ra a les aigües de sortida (amb un màxim de $26 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) i s'ha determinat que no suposa un augment rellevant per al públic i que la seva variabilitat es pot deure a la menor activitat de la resta de plantes del complex durant la nit.

Pel que respecta l'identificació de les diferents zones d'exposició dels treballadors amb un risc radiològic major, s'han estudiat la pols atmosfèrica i la dosi externa. Pel que respecta la pols atmosfèrica s'han classificat la zona de mòlta, la d'emmagatzematge i la de descàrrega a camions com a destacables en radionúclids en pols atmosfèric però sense rellevància des del punt de vista de la protecció radiològica. Pel que respecta a l'exposició per irradiació externa s'han detectat punts susceptibles a augmentar la dosi per sobre d'un $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ a la zona de digestors i a la zona de decantadors. El màxim mesurat ha sigut a una canonada del tanc de decantació Dorr-1 al Dorr-2 ($26 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$).

En relació amb la l'avaluació de la dosi al treballador s'han avaluat la dosi anual rebuda pels operadors de planta i s'ha quantificat en $0,396 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, per sota del $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$

establert a la Directiva 96/29 Euratom per a treballadors no exposats. També s'ha avaluat la dosi efectiva rebuda pels treballadors de manteniment de la planta durant la neteja dels digestors amb resultats no significatius des del punt de vista del risc radiològic.

S'han realitzat diverses propostes de mesures de protecció radiològica. Una senyalització de les zones de la planta amb risc radiològic, ja que entre d'altres, s'ha detectat un punt de la planta que equival a una zona de permanència limitada, on es podria rebre un màxim de dosi de $50 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. També s'ha proposat una substitució dels materials de la zona de digestors i de decantació que contenen una gran quantitat de ^{226}Ra . Es proposa com a mesura un canvi de matèria primera de roca fosfòrica sedimentària a roca ígnia ja que conté menys radionúclids de la cadena de desintegració del ^{238}U . Per últim es considera als operadors de manteniment com el personal amb un risc radiològic major i amb possibilitats de superar el $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Per prevenir aquest fet es proposa que s'estudii prèviament el risc radiològic de cada operació que hagi de realitzar l'equip de manteniment.

Per concloure cal dir que tots els objectius tant generals com específics plantejats a l'inici d'aquest document s'han complert amb èxit.

6.1 Noves línies de treball

Altres línies de treball que completarien aquest document es centren sobretot en completar la avaluació de dosi al treballador, la utilització d'aparells més sensibles en les avaluacions de l'equip de manteniment, l'avaluació radiològica de la zona de la planta de tractament de residus EDAR i una proposta de gestió pels residus de la planta.

Per una avaluació completa de la dosi al treballador s'hauria d'haver analitzat la concentració en aire de ^{222}Rn , que no pot superar una mitjana anual de $600 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (IS-33) per no superar el màxim de dosi marcat per la Directiva (96/29) Euratom ($1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$). El ^{222}Rn i els seus descendents són una font de dosi molt rellevant.

Per a completar la dosi al treballador també s'hauria d'haver determinat la concentració en pols de la resta de radionúclids de la cadena de desintegració del ^{238}U , com el mateix ^{238}U , el ^{234}U el ^{230}Th i el ^{226}Ra .

Respecte a l'avaluació dosimètrica de la neteja de digestors d'haurien d'haver utilitzat instruments més sensibles que els que es van utilitzar, per permetre quantificar la dosi efectiva que van rebre els treballadors de manteniment durant la operació.

La zona de la depuradora no es va avaluar en cap moment i mostra en alguns casos concentracions de ^{210}Po als fangs superiors als $5.000 \text{ Bq}\cdot\text{h}^{-1}$, que és un altre fet que

inclou la planta de fosfat bicàlcic de Flix com a indústria NORM regulada pel RD 783/2001. Es una zona amb una acumulació de fangs amb altes activitats que no s'ha avaluat com a zona d'exposició als treballadors.

També s'hauria d'elaborar una proposta de gestió de residus com la indicada a EAN_{NORM} (2012). A la planta hi ha acumulats residus en la seva majoria metàl·lics amb importants quantitats de radionúclids de la cadena del ^{238}U (en especial ^{226}Ra) provinents de renovacions de materials de la planta. També s'ha de preveure la generació de nous residus en noves operacions de substitució de materials. Uns altres residus són els fangs que mostren en molts casos concentracions de ^{210}Po superiors als $5.000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i que per tant s'hauria d'estudiar quin tractament se li dona com a residu.

7 Referències

Beddow, H., Black, S., and Read, D. (2006). Naturally occurring radioactive material (NORM) from a former phosphoric acid processing plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, 86:289-312.

BOE (2001). Real Decreto 783/2001, Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, BOE núm 178, 2001.

BOE (2010). Real Decreto 1439/2010 del 18 noviembre 2010, Reglamento por el que se modifica el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, aprobado por Real Decreto 783/2001, de 6 de julio.

Bolívar, J. P., Martín, J. E., García-Tenorio, R., Pérez-Moreno, J. P., and Mas, J. L. (2009a). Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Applied Radiation and Isotopes*.

Bolívar, J. P., Pérez-Moreno, J. P., Mas, J. L., and J. E. Martín, E. G. San Miguel, R.G.-T. (2009b). External radiation assessment in a wet phosphoric acid production plant. *Applied Radiation and Isotopes*

Casacuberta, N., Masqué, P., and Garcia-Orellana J. (2011). Fluxes of decay series radionuclides in a dicalcium phosphate industrial plant. *Journal of Hazardous Materials*.190:245-252

Casacuberta, N. (2011). Naturally Occurring Radionuclides in the Dicalcium Phosphate Industry and their Transfer to Poultry. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona.

Stanislaw Chalupnik, Jolanta Lebecka, Antoni Mielnikow and Boguslaw Michalik. (1994) Determining radium in water: comparison of methods.

CSN (1994). Guía de Seguridad aprobada el Enero de 1994, del Consejo de Seguridad Nuclear sobre el Control Radiológico del Agua de Bebida. GS-7.7

CSN (2011). Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares al sur de España; Industrias del ácido fosfórico. CIT-11.29

CSN (2011). Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.

CSN (2012). Guía de Seguridad del CSN aprobada el 18 de Enero de 2012. Control de la exposición a fuentes naturales de radiación GS-11.02.

EANNORM (2012). Evaluation and control of radiation exposure of workers in the oil and gas industry. Practical advice on the procedure for the evaluation and control of radiation exposure of workers in the NORM industry.

EU (1996). Council Directive 29/96 EURATOM of 13 May 1996, laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation.

Gäfvert, T., Holm, E., and Roos, P. (2001). Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54:61-73.

García-Orellana, J. (2004). Distribució i transferència de Cs-137, Pu-239, Pu-240 i Pb-210 al mar Mediterrani: la conca Algero-Balear. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona.

García-Talavera, M., Matarranz, J.L.M., Salas R., Ramos L. (2010) A regulatory perspective on the radiological impact of NORM industries: the case of the Spanish phosphate industry. *Journal of Environmental Radioactivity*. 102:1-7.

Gazineu, M. H. P., de Araújo, A. A., Brandao, Y. B., Hazin, C. A., and de O. Godoy, J. M. (2005). Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 81:47-54.

IAEA (1996). International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the safety of Radiation Sources. International Atomic Energy Agency, Vienna, international atomic energy agency edition. Safety Series No.115.

IAEA (2003). Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and technological options for mitigation. International Atomic Energy Agency, Vienna. Technical Report Series No. 419.

IAEA (2006a). Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials. International Atomic Energy Agency, Vienna, international atomic energy agency edition. Safety Report Series No. 49.

ICRP (1991). Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Publication 60, pergamon press, oxford and new york edition. Publication 60.

ICRP (2007). Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. Ann. ICRP 37 (2-4).

Masqué, P. (1999). Estudi del comportament del Pb-210 i el Po-210 en el mar catalanoblear i el seu ús com a radiotracadors. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona.

Poole, A. J., Allington, D. J., Baxter, A. J., and Young, A. K. (1995). The natural radioactivity of phosphate ore and associated waste products discharged into the eastern Irish sea from a phosphoric acid production plant. *The Science of the Total Environment*, 173/174:137-49.

Sánchez-Cabeza, J. A., Masqué, P., and Ani-Rigolta, I. (1998). Pb-210 and Po-210 analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 227:19-22.

Stanislaw Chalupnik, Jolanta Lebecka, Antoni Mielnikow and Boguslaw Michalik. (1994) Determining radium in water: comparison of methods.

UNSCEAR (1982). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations, New York.

UNSCEAR (1988) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
(UNSCEAR) Sources, Effects And Risks Of Ionizing Radiation United Nations, New York.

8 Calendari

[illegible]

9 Cost

9.1 Cost econòmic del projecte desglossat en les diferents partides.

Partida	Cost
Material	500
Desplaçaments	250
Dietes	200
Dedicació doctors universitaris	3000
Dedicació alumne	(4500)
TOTAL	8450

Els costos de material estan relacionats amb els materials utilitzats en els processos analítics i la devaluació econòmica que han patit els detectors utilitzats respecte el seu valor abans de l'ús.

Els desplaçaments estan relacionats amb les visites a la planta de producció de fosfat bicàlcic, incloent el cos de la gasolina i el peatge.

Les dietes corresponen als àpats de l'equip d'investigació en dies de campanya i els allotjaments a les campanyes de més d'un dia.

La dedicació dels doctors universitaris va ser de 55 hores a uns honoraris de 50 euros l'hora mentre que a l'alumne, com a estudiant se li han suposat uns honoraris de 15 euros l'hora en un total de 300 hores de dedicació. El cost relacionat amb l'alumne és suposat degut que es tracta d'un projecte elaborat com a una assignatura de la carrera i no ha rebut una remuneració.

Annex

Taula 10.1. Concentracions específiques (Bq·kg⁻¹) de ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po determinades en diverses mostres de roca fosfòrica (PR) recollides setmanalment a l'entrada del procés industrial

Setmana	²²⁶ Ra		²¹⁰ Pb		²¹⁰ Po	
1	1879	± 82	1605	± 63	1554	± 90
2		-	1706	± 60	1568	± 65
3	1836	± 72	1722	± 73	1609	± 67
4		-	1715	± 61	1618	± 61
5	1754	± 56	1561	± 67	1531	± 92
6		-	1731	± 69	1519	± 58
7	1768	± 60	2043	± 107	1911	± 83
8		-	1760	± 82	1641	± 71

Taula 10.2 Concentracions específiques (Bq/kg) de ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po determinades en diverses mostres de fosfat bicàlcic (DCP) recollides setmanalment a la sortida del procés industrial

Setmana	²²⁶ Ra		²¹⁰ Pb		²¹⁰ Po	
1	56	± 5	1343	± 52	507	± 132
2		-	1961	± 69	79	± 145
3	63	± 4	1424	± 52	267	± 107
4		-	2334	± 87		<1
5	83	± 6	2882	± 105	320	± 259
6		-	1846	± 71	255	± 170
7	84	± 5	2082	± 81	277	± 179
8		-	2129	± 81		<3

Taula 10.3. Concentracions específiques (Bq/kg) de ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po determinades en diverses mostres de fang (SG-GN) recollides setmanalment a la sortida de la planta de tractament de residus (EDAR)

Setmana	²²⁶ Ra		²¹⁰ Pb		²¹⁰ Po	
1	3191	± 65	1485	± 72	6492	± 396
2	3357	± 107	970	± 55	7852	± 353
3	3514	± 121	1242	± 70	7973	± 387
4	3292	± 119		-		-
5	3824	± 119	1295	± 76	6405	± 482
6	4156	± 141	606	± 35	8111	± 353
7	3722	± 104	887	± 40	4407	± 231
8	3498	± 93	802	± 36	5966	± 253

Taula 10.4. Concentracions màssiques ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) de ^{226}Ra determinades en diverses mostres d'aigües recollides setmanalment a la sortida de la planta de tractament de residus (EDAR)

Setmana	^{226}Ra
1	8,11 \pm 0,15
2	25,61 \pm 0,27
3	10,38 \pm 0,17
4	5,65 \pm 0,13
5	6,18 \pm 0,14
6	12,36 \pm 0,19
7	6,89 \pm 0,14
8	8,12 \pm 0,16

Taula 10.5. Increments, respecte al fons de la zona, de les taxes de dosi absorbida per irradiació externa ($\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) en diferents punts de la planta de producció de fosfat bicàlcic d'Ercros S.A. a Flix

Codi	Localització	Increment sobre el fons en $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$
Zona de mòlta		
3	Sota descàrrega roca	0,134
4	Sota descàrrega endins passadís	0,126
5	Descàrrega fosforita 1 planta més avall	0,202
8	Descàrrega roca fosfòrica	0,244
9	Sitges fosfats	0,033
	Mitjana	$0,15 \pm 0,1$

Zona de digestors		
23	Fangs residu digestors al costat descàrrega de roca	4,001
25	Sota R-2	0,756
39	R-1 (contacte) Planta 1	2,251
40	R-1 (1 metre) Planta 1	1,408
41	R-2 (contacte) Planta 1	2,951
42	R-2 (1 metre) Planta 1	1,376
43	R-3 (contacte) Planta 1	1,83
44	R-3 (1 metre) Planta 1	0,765
45	R-1501 (contacte) Planta 1	3,441
46	R-1501 (1 metre) Planta 1	1,706
47	R-1502 (contacte) Planta 1	1,700
48	R-1503 (1 metre) Planta 1	1,112
51	R-1 (contacte) Planta 2	2,821
52	R-1 (1 metre) Planta 2	1,343
53	R-2 (contacte) Planta 2	2,291
54	R-2 (1 metre) Planta 2	1,853
55	R-3 (contacte) Planta 2	2,021
56	R-3 (1 metre) Planta 2	0,770
57	R-1501 (contacte) Planta 2	3,221
58	R-1501 (1 metre) Planta 2	1,065
59	R-1502 (contacte) Planta 2	1,417
60	R-1502 (1 metre) Planta 2	1,056
61	Enmig dels digestors Planta 3	1,153
	Mitjana	1,8 ± 0,9
Zona del Dorr-1		
11	Sota Dorr-1	1,961
12	Canonada sota Dorr-1	3,711
13	Canonada Dorr-1 - Dorr-2 (contacte)	26,931
19	Entre Dorr-1 i Dorr 2 Sota canonada aèrea	2,361
21	Sota Dorr 1A	1,553
22	Canonada entre Dorr 1A-Door 1 (contacte)	12,801
222	Replà descobert entre Dorr 1A-Door 1	0,685
223	Entre Dorr1-A - R-1501	0,873
26	Sobre el Dorr-1	0,605
32	Sobre el Dorr-1A	0,161
	Mitjana	5,2 ± 8,5

Zona de Dorr-2 i línia de precipitació nova		
14	Sota Dorr-3	0,677
18	Sota Dorr-2	2,531
19	Entre Dorr-1 i Dorr 2 Sota canonada aèrea	2,361
31	Sobre Dorr-2	1,312
33	Dorr-3	0,335
34	Sobre tancs precipitació Costat dipòsit HCl	0,207
35	Entre Dorr-2 i 3 (pont)	1,257
36	Entre Dorr-2 i 3 (tocant els fangs)	4,661
37	Entre Dorr-2 i 3 (entre les màquines de xafar fangs)	1,622
50	Al mig del pont perpendicular a pont entre Dorr-1 i 2	1,410
63	Sobre els precipitadors de la línia nova	0,199
	Mitjana	$1,5 \pm 1,3$
Zona de Dorr-4 i línia de precipitació antiga		
15	Sota Dorr-4	0,460
16	Sota B-20	0,184
20	Entre Dorr-4 i Dorr-1 B-5 tuberia	2,631
252	Entre B-19 i oficines	0,513
253	Entre B-19,18 i edifici d'assecat	0,119
27	Sobre el Dorr-4	0,338
28	Sobre B-18	0,227
29	Sobre B-19	0,195
30	Sobre B-20	0,118
49	Entre B-18, B-20	0,269
	Mitjana	$0,50 \pm 0,78$
Zona d'oficines i secament		
24	Entrada passadís sota les oficines	0,0599
64	Oficina	0,061
65	Laboratori	0,073
66	Edifici d'assecat (planta 1)	0,056
38	Edifici d'assecat (planta 2)	0,043
	Mitjana	$0,058 \pm 0,01$
Zona de recollida i empaquetatge del fosfat bicàlcic		
7	Zona emmagatzematge	0,013
10	Zona càrrega camions	0,023
17	Edifici d'assecat número 3	0,051
	Mitjana	$0,029 \pm 0,02$

Taula 10.6. Temps de residència per torn (8 hores) dels treballadors a diferents esplais de planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix. Font: Ercros S.A.

Descripció d'operacions	Temps(s)	Vegades torn	Temps torn(h)
Rondes de Reactors			
Circuit d'anada i tornada des del laboratori fins al B-1/2			
Trasllat per escales i passadís fins a D-4	25	4	0,03
Pas per sobre del D-4	10	4	0,01
Pas de Dorr-4 a torre de reactors	11	4	0,01
Pas per 2n pis torre de reactors	25	4	0,03
Pas per 3r pis torre de reactors	25	4	0,03
Pujada al 4t pis torre de reactors	20	2	0,01
Pas pel 4t pis torre de reactors	20	2	0,01
Control funcionament B1/B2			
Estancia al 5è pis torre de reactors	30	1	0,01
Mostreig en canal de reactors			
Estancia a la zona entre R-4 i R-5	40	4	0,04
Estancia a la zona entre R-1 i R-3	61	4	0,07
Accés a la zona de decantadors			
Pas desde la zona de l'antic floculant al passadís de Dorrs	15	4	0,02
Control Decantadors			
Pas per D-1 i D1 A	81	4	0,09
Mostreig de HCl i anàlisis en B-10	56	4	0,06
Mostreig fase de reatac	18	4	0,02
Mostreig i controls D-2, D-3, P-8, P-7, etc	60	4	0,07
Modificar carrera bomba Dorcco			
P-6, P-8.....	165	0,3	0,02
Temps total de permanència a Planta per rondes de reactors			0,52

Rondes de precipitació			
Circuit anada i tornada al laboratori fins la línia antiga			
Trasllat per escales i passadís fins al D-4	20	4	0,022
Pas per sobre del D-4	15	4	0,017
Control B-18 i B-20			
Pas pel passadís que les connecta	60	4	0,067
Control i presa de mostres de la línia antiga			
Moviments per la zona	120	4	0,133
Circuit d'anada y tornada de D-4 fins la línia nova			
Moviments per la planta	120	4	0,133
Neteja elèctrodes			
De B-19, B-17 i B3517	60	3	0,050
Control i presa de mostres de la línia nova			
Moviments per la zona	120	4	0,133
Precipitació línia vella			
Començar a rentar recipient (cuba)	300	0,2	0,014
Precipitar	1800	0,2	0,083
Precipitació línia nova			
Començar a rentar recipient (cuba)	300	0,2	0,014
Precipitar	1800	0,2	0,083
Canvi bomba P-5			
Maniobres de camp amb bomba P-5	300	0,1	0,008
Anada i tornada fins aquest punt	120	0,1	0,003
Aixecar Braços B-18, B-20			
Trasllat per escales i passadís fins D-4	20	0,2	0,001
Pas per sobre de D-4	15	0,2	0,0008
Temps de permanència total a Planta per rondes de precipitació			0,76
Temps d'estancia al Laboratori			6,72
Temps total			8

Figura 10.7 : distribució de la taxa de dosi absorbida per irradiació externa (nSv/h) a la Planta 0 de la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix.